



**Tiago António
Seabra de Oliveira**

**O aerossol carbonoso em atmosferas rurais e
remotas da Europa**



**Tiago António
Seabra de Oliveira**

**O aerossol carbonoso em atmosferas rurais e
remotas da Europa**

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências Aplicadas ao Ambiente, realizada sob a orientação científica do Dr. Casimiro Pio, Professor Catedrático do Departamento de Ambiente e Ordenamento e do Dr. Armando Silvestre, Professor Associado do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Apoio financeiro da FCT e do FSE no âmbito do III Quadro Comunitário de Apoio.

o júri

presidente

Prof. Dr. João Pedro Paiva de Oliveira
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Prof. Dr^a. Maria Teresa Sá Dias Vasconcelos
Professora Catedrática da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Prof. Dr. Casimiro Adrião Pio
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Prof. Dr. João Paulo de Lemos Cabral de Sousa Fialho
Professor Associado da Universidade dos Açores

Prof. Dr. Armando Jorge Domingos Silvestre
Professor Associado da Universidade de Aveiro

Prof. Dr^a. Margarida Maria Correia Marques
Professora Auxiliar da Universidade de Trás-Os-Montes e Alto Douro

Prof. Dr. Mário Miguel Azevedo Cerqueira
Professor Auxiliar da Universidade de Aveiro

Dr^a. Célia dos Anjos Alves
Investigadora Auxiliar do Centro de Estudos do Ambiente e do Mar da
Universidade de Aveiro

agradecimentos

Ao Professor Doutor Casimiro Adrião Pio e ao Professor Doutor Armando Silvestre pela oportunidade concedida e pelas inúmeras orientações, ensinamentos e encorajamentos dispensados ao longo da execução deste trabalho.

Ao Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro pelo acolhimento e pela disponibilização de meios.

A todos os membros da linha 2 pela amizade e pelos encorajamentos ao longo da execução deste trabalho. À Eng^a Joana Afonso e à Doutora Margarita Evtyugina pela participação activa na elaboração do trabalho referente ao projecto “CARBOSOL”.

Aos alunos que desenvolveram a Disciplina de Projecto da Licenciatura em Engenharia do Ambiente, sob orientação do Professor Doutor Casimiro Adrião Pio, pelo precioso auxílio. Ao Eng^o Alexandre Caseiro pela gestão dos dados meteorológicos e dos analisadores, bem como pelo cálculo das trajectórias retrógradas.

Aos professores e funcionários do Departamento de Ambiente que trabalham nos laboratórios de investigação, pelos preciosos auxílios e partilha de conhecimentos. À Doutora Teresa Nunes, ao Doutor Mário Cerqueira, ao Doutor Luís Tarelho, à Eng^a Lurdes Salgueiro e à D. Manuela Marques pelos sensatos aconselhamentos, partilha de conhecimento e camaradagem.

À minha família pela inestimável generosidade, ilimitada paciência e inesgotável compreensão durante estes anos de ausência.

Aos meus amigos pelas incessantes palavras de incentivo e pela sua constante disponibilidade.

À Fundação para a Ciência e a Tecnologia pela concessão da Bolsa de Doutoramento (SFRH/BD/9075/2002).

palavras-chave

Aerossol carbonoso, método termo-óptico, GC-MS, Europa.

resumo

No âmbito do projecto “CARBOSOL”, foram desenvolvidas campanhas de medição de material particulado em áreas rurais e remotas da Europa (Ilha Terceira –AZO– Portugal; Moitinhos –AVE– Portugal; Puy de Dôme –PDD– França; Schauinsland –SIL– Alemanha; Sonnblick –SOB– Áustria; K-Pusztá –KPZ– Hungria) durante um período de dois anos (Julho 02 a Junho 04).

Nesta tese é apresentado o trabalho desenvolvido no Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, o qual foi baseado na utilização de duas técnicas de análise de aerossol carbonoso. A primeira, a análise termo-óptica, foi utilizada para a determinação de carbono total e da proporção carbono elementar (CE) vs. carbono orgânico (CO). A segunda, envolveu a extracção com solventes orgânicos, fraccionamento preparativo e posterior análise por GC-MS.

O método termo-óptico evidencia as diferenças de nível de concentração, origem e sazonalidade do aerossol carbonoso nos locais de amostragem. Enquanto num extremo, AVE e KPZ apresentam concentrações médias totais entre 9 e 10 $\mu\text{g.m}^{-3}$ para CO e, aproximadamente, de 2 $\mu\text{g.m}^{-3}$ para CE, no outro extremo AZO apresenta concentrações médias totais da ordem das 0,53 $\mu\text{g.m}^{-3}$ para CO e 0,07 $\mu\text{g.m}^{-3}$ para CE. As correlações entre CE e CO indicam a predominância de fontes primárias em AVE e KPZ e de fontes secundárias em áreas mais remotas (e.g. AZO, SOB). Ao passo que, AVE e KPZ apresentam concentrações de carbono mais elevadas durante o Inverno, aquando da existência de maior emissão e menor dispersão, outras localizações (e.g. PDD, SIL, SOB) apresentam concentrações mais elevadas, durante o Verão, devido ao transporte mais facilitado de poluentes de regiões a menores altitudes.

A análise por GC-MS de conjuntos de filtros agrupados, mensalmente, (Julho 02 a Junho de 03) permitiu a identificação e quantificação de mais de 200 compostos orgânicos, representando entre 2% e 4% da massa medida por método termo-óptico. Os níveis de concentração e a sazonalidade das diferentes famílias orgânicas seguem o mesmo padrão obtido pelo método termo-óptico. Na generalidade, as médias totais de concentração são mais elevadas para ácidos (7 a 163 ng.m^{-3}), álcoois (4 a 32 ng.m^{-3}) e alcanos (1 a 39 ng.m^{-3}), do que para aldeídos (1 a 22 ng.m^{-3}), aromáticos policíclicos (0,2 a 15 ng.m^{-3}) e cetonas (0,5 a 7 ng.m^{-3}). As concentrações são geralmente menores em AZO e mais elevadas em KPZ. A quantificação de compostos orgânicos por GC-MS permitiu revelar actividades responsáveis pela existência do aerossol carbonoso, com base na identificação de marcadores moleculares e na utilização de parâmetros geoquímicos. Os marcadores identificados resultam da queima de biomassa (e.g. diterpenóides), emissão de vegetação (e.g. esteróis), utilização de combustíveis fósseis (e.g. pristano) e confecção de carne (e.g. colesterol). Os resultados de correlação de compostos orgânicos e fontes contributivas, indicam a predominância de uma fracção originada a partir de ceras vegetais na maior parte dos locais de amostragem.

keywords

Carbonaceous aerosol, thermal-optical technique, GC-MS, Europe.

abstract

Within the framework of the project “CARBOSOL”, sampling campaigns of particulate matter were performed in rural and remote areas of Europe (Terceira Island –AZO– Portugal; Moitinhos –AVE– Portugal; Puy de Dôme –PDD– France; Schauinsland –SIL– Germany; Sonnblick –SOB– Austria; K-Puszta –KPZ– Hungary) during a two year period (from July 02 to June 04).

This thesis presents the work developed in the Environment and Planning Department of University of Aveiro that was based in the use of two different techniques for carbonaceous aerosol analysis. The first, a thermal-optical analysis was used to determine the total carbon and the proportion of elemental carbon (EC) vs. organic carbon (OC). The second one, involved extraction with organic solvents, flash-chromatography and subsequent GC-MS analysis.

The thermal-optical method highlights the differences of concentration levels, origin and seasonality of carbonaceous aerosol in the sampling sites. Whilst on one hand, AVE and KPZ present total average concentrations between 9 and 10 $\mu\text{g.m}^{-3}$ for OC and approximately of 2 $\mu\text{g.m}^{-3}$ for EC, on the other hand AZO presents total average concentrations of 0.53 $\mu\text{g.m}^{-3}$ for OC and 0.07 $\mu\text{g.m}^{-3}$ for EC. The EC and OC correlations indicate the predominance of primary sources in AVE and KPZ and of secondary sources in more remote locations (e.g. AZO, SOB). While AVE and KPZ present higher carbon concentrations during Winter with the existence of higher emissions and less dispersion, other locations (e.g. PDD, SIL, SOB) present higher concentrations during Summer due to easier transport from polluted regions at lower altitudes.

The GC-MS analysis of monthly filter batches (July 02 to June 03) allowed the identification and quantification of more than 200 organic compounds, representing between 2% and 4% of mass measured by thermal-optical technique. The concentration levels and seasonality of the different organic families follow the same pattern obtained by the thermal-optical technique. In general, the total average concentrations are higher for acids (7 to 163 ng.m^{-3}), alcohols (4 to 32 ng.m^{-3}) and alkanes (1 to 39 ng.m^{-3}) than for aldehydes (1 to 22 ng.m^{-3}), polycyclic aromatics (0.2 to 15 ng.m^{-3}) and ketones (0.5 to 7 ng.m^{-3}). Generally, the lower average concentrations are measured for AZO and the higher average concentrations are measured for KPZ. The organic compound quantification by GC-MS allowed revealing sources for the existence of carbonaceous aerosols, based on molecular marker identification and geochemical parameters. The identified markers are the result of biomass burning (e.g. diterpenoids), vegetation emissions (e.g. sterols), fossil fuel use (e.g. pristane) and meat cooking (e.g. cholesterol). The results of the correlation between organic compounds and sources indicate the predominance of wax vegetation in almost all locations.

I) INTRODUÇÃO	1-40
1.1 <u>A ATMOSFERA</u>	1
1.2 <u>AEROSSOL ATMOSFÉRICO</u>	2
1.3 <u>AEROSSOL CARBONOSO</u>	4
1.3.1 <u>Carbono Elementar</u>	5
1.3.2 <u>Carbono Orgânico</u>	6
1.3.2.a. Formação do aerossol orgânico	6
1.3.2.b. O aerossol orgânico e algumas das suas classes maioritárias	9
1.3.3. <u>Fontes Principais e Distribuição Global do Aerossol Carbonoso</u>	12
1.3.4. <u>Efeitos do Aerossol</u>	17
1.3.4.a. Efeitos do aerossol no clima	17
1.3.4.b Efeitos do aerossol na saúde	21
1.3.5. <u>Caracterização da Origem do Aerossol Orgânico</u>	23
1.4. <u>ÂMBITO DO ESTUDO DESENVOLVIDO</u>	38
II) PARTE EXPERIMENTAL	41-86
2.1. <u>LOCAIS DE AMOSTRAGEM</u>	41
2.2. <u>EQUIPAMENTO UTILIZADO</u>	43
2.2.1. Amostragem	44
2.2.1.a. Amostrador de elevado caudal	44
2.2.1.b. Outros equipamentos	52
2.3. <u>PREPARAÇÃO, MEDICAÇÃO E ANÁLISE EM LABORATÓRIO</u>	57
2.3.1. <u>Preparação de material e produtos químicos utilizados</u>	57
2.3.2. <u>Determinação da concentração mássica de partículas atmosféricas</u>	57
2.3.3. <u>Processamento de filtros</u>	57

2.3.3.a. Preparação da amostra para injeção em GC-MS	58
<u>Extracção; Fraccionamento; Derivatização</u>	
2.3.4. <u>Separação de carbono orgânico e elementar por acção térmica</u>	65
2.3.4.1. Oxidação catalítica	66
2.3.4.2. Evolução Térmica	66
2.3.4.2.a. NIOSH e IMPROVE	66
2.3.4.2.b. UA-DAO	68
<u>Factor de Conversão; Calibração, Limites de Detecção e Precisão; Pressupostos e Limitações do Método</u>	
2.3.4.3. Comparação entre protocolos de oxidação e evolução térmica	75
2.3.5. <u>Análise Quantitativa e Qualitativa de Compostos Orgânicos no Aerossol Carbonoso</u>	77
2.3.5.a. Condições de operação do GC-MS	77
2.3.5.b. Quantificação de compostos orgânicos	78
2.3.5.c. Precisão e limites de detecção	81
2.3.5.d. A espectrometria de massa e a identificação de compostos orgânicos	81
2.3.6. <u>Metodologias de Análise utilizadas pelos Parceiros “CARBOSOL”</u>	83
2.3.7. <u>Trajectórias Retrógradas</u>	86
III) RESULTADOS E DISCUSSÃO	87-163
3.1 <u>DADOS METEOROLÓGICOS E TRAJECTÓRIAS RETRÓGRADAS</u>	87
3.2. <u>VARIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE OZONO, MONÓXIDO DE CARBONO E RADÃO</u>	89
3.3. <u>VARIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE ²¹⁰Pb</u>	94
3.4. <u>CONCENTRAÇÃO MÁSSICA DE PARTÍCULAS</u>	95
3.4.a. AZO vs. AVE	95
3.4.b. AVE	102
<u>Concentração de partículas medidas pelo Método β</u>	

3.5. <u>ANÁLISE DA CONSTITUIÇÃO DO AEROSSOL CARBONOSO</u>	104
3.5.1. <u>Concentrações de Carbono Orgânico e Elementar - Método Termo-Óptico</u>	104
3.5.2. <u>Concentração de Carbono Negro - Etalómetro</u>	115
3.5.3. <u>Distribuição por Tamanhos</u>	117
3.5.4. <u>Carbono Orgânico–Identificação/Quantificação de Compostos Orgânicos por GC-MS</u>	120
3.5.4.a. <i>n</i> -Alcanos	126
3.5.4.b. Compostos Aromáticos Policíclicos (PAHs)	131
3.5.4.c. Aldeídos e Cetonas Alifáticas	139
3.5.4.d. Álcoois Alifáticos	140
3.5.4.e. Ácidos Alifáticos	144
3.5.4.f. Marcadores moleculares e correlação entre os compostos orgânicos e a as fontes contributivas	147
IV) CONCLUSÃO	164-174
Referências	175-205
Apêndices	207-226

LISTA DE FIGURAS

Figura I.1.	Ciclo atmosférico do aerossol.	3
Figura I.2.	Processos de formação do aerossol orgânico secundário.	6
Figura I.3.	Mecanismos propostos de formação de HULIS na atmosfera.	11
Figura I.4.	Distribuição média anual global à superfície de (a) CE e (b) MO ($\mu\text{g.m}^{-3}$).	15
Figura I.5.	Efeitos directos e indirectos no sistema climático do aerossol atmosférico.	18
Figura I.6.	Exemplos de alterações ao balanço radiativo (W.m^{-2}) devido ao (a) efeito directo do carbono orgânico e elementar da queima de biomassa, (b) efeito directo do carbono orgânico e elementar na queima de combustíveis fósseis.	20
Figura I.7.	Esquema de alteração de precursores diterpenóides para derivativos saturados e aromáticos.	26
Figura I.8.	Estruturas principais dos produtos resultantes da pirólise ($T > 300^\circ\text{C}$) da celulose.	27
Figura I.9	Estruturas químicas de alguns dos compostos propostos como marcadores moleculares.	32
Figura II.1.	Instituições responsáveis e panorama dos locais de amostragem.	43
Figura II.2.	Equipamento utilizado para amostragem de partículas.	45
Figura II.3.	Interferências relacionadas com a colheita de aerossol carbonoso.	47
Figura II.4.	Métodos de amostragem para resolução da interferência positiva.	50
Figura II.5.	Esquema de reacção após adição de BSTFA à fracção 4.	64
Figura II.6.	Esquema de reacção após adição de diazometano à fracção 5.	64
Figura II.7.	Esquema utilizado para a produção de diazometano a adicionar à fracção 5.	65
Figura II.8.	Esquema do sistema termo-óptico utilizado no DAO da Universidade de Aveiro para a medição de carbono orgânico e carbono elementar.	69
Figura II.9.	Detalhe do interior do forno de quartzo utilizado no sistema termo-optico do DAO.	70
Figura II.10.	Termograma característico de uma amostra proveniente de Aveiro.	71
Figura III.1.	Definição dos sectores de origem das massas de ar.	89
Figura III.2.	Variação diária das concentrações médias de ozono durante o primeiro ano de amostragem em AVE.	90
Figura III.3.	Variação diária das concentrações médias de monóxido de carbono durante o primeiro ano de amostragem em AVE.	91

Figura III.4.	Variação diária das concentrações médias de radão durante a maior parte do período de amostragem em AVE.	93
Figura III.5.	Variação semanal da concentração de radão ao longo do primeiro ano de amostragem em AVE.	94
Figura III.6.	Concentração de partículas inferiores a 10 μm em AZO.	98
Figura III.7.	Concentração de partículas inferiores a 10 μm em AVE.	98
Figura III.8.	Razão $\text{PM}_{2,5}/\text{PM}_{10}$ em AZO e AVE.	99
Figura III.9.	Correlação entre PM_{10} e $\text{PM}_{2,5}$ em AZO e AVE.	100
Figura III.10.	Percentagem de sal marinho em $\text{PM}_{2,5}$ em AZO e AVE.	101
Figura III.11.	Mapa de áreas afectadas pelas chamas até 20/08/2003 e trajectória característica da semana 58 para AVE.	102
Figura III.12.	Correlação de $\text{PM}_{2,5}$ e $\text{PM}_{2,5}-\text{PM}_{10}$ entre HVA e HVB em AVE.	103
Figura III.13.	Correlação entre as concentrações de material particulado medidas com amostrador de elevado caudal/ gravimetria e com o método β .	104
Figura III.14.	Concentração média de carbono orgânico nos locais de amostragem “CARBOSOL” em comparação com medições efectuadas noutras localizações.	108
Figura III.15.	Concentração média de carbono elementar nos locais de amostragem “CARBOSOL” em comparação com medições efectuadas noutras localizações.	109
Figura III.16.	Concentração média semanal de carbono orgânico e elementar em AZO ao longo do período de amostragem.	111
Figura III.17.	Concentração média semanal de carbono orgânico e elementar em AVE ao longo do período de amostragem.	111
Figura III.18.	Razão CO/CE nos locais de amostragem do projecto “CARBOSOL” (Julho 02 a Setembro 03).	113
Figura III.19.	Variação mensal da concentração média diária de carbono negro medida pelo etalómetro em AVE.	116
Figura III.20.	Concentração média semanal de carbono negro/ elementar (etalómetro e método termo-óptico) e monóxido de carbono em AVE.	117
Figura III.21.	Distribuição para os diferentes tamanhos aerodinâmicos da concentração mássica de material particulado (a cinzento), carbono orgânico e carbono elementar em AVE com utilização de impactor em cascata.	118
Figura III.22.	Distribuição para os diferentes tamanhos aerodinâmicos da concentração dos diferentes elementos medidos por parte dos parceiros do “CARBOSOL”.	119

Figura III.23.	Percentagem média de massa orgânica quantificada e identificada nos diferentes locais de amostragem entre Julho 2002 e Setembro de 2003.	121
Figura III.24.	Concentração média sazonal das famílias orgânicas, UCM, CE, CO nos diferentes locais de amostragem entre Julho 2002 e Setembro de 2003.	122
Figura III.25.	Cromatograma típico de <i>n</i> -alcanos (Corrente Iónica Total).	126
Figura III.26.	Variação da concentração média mensal de <i>n</i> -alcanos em AVE e SIL durante Setembro de 2002 e Janeiro de 2003.	127
Figura III.27.	Média mensal da concentração de <i>n</i> -alcanos antropogénicos e de <i>n</i> -alcanos resultantes de ceras vegetais; variação do CPI global nos locais de amostragem do “CARBOSOL”.	130
Figura III.28.	Cromatograma típico da fracção aromática (Corrente Iónica Total).	133
Figura III.29.	Variação da concentração de benzo[a]pireno e de BaPe ao longo do período de amostragem em AVE.	135
Figura III.30.	Variação da concentração média mensal de álcoois alifáticos em AZO e KPZ durante Agosto de 2002 e Julho de 2003 e em SOB durante Outubro 2002 e Janeiro 2003.	141
Figura III.31.	Média mensal da concentração de álcoois alifáticos antropogénicos e de álcoois alifáticos resultantes de ceras vegetais; variação do CPI global nos locais de amostragem do “CARBOSOL”.	143
Figura III.32.	Média mensal da concentração de ácidos alifáticos antropogénicos e de ácidos alifáticos resultantes de ceras vegetais; variação do CPI global nos locais de amostragem do “CARBOSOL”.	146
Figura III.33.	Médias mensais das concentrações dos ácidos resínicos mais relevantes e a percentagem de ácidos resínicos na totalidade de compostos orgânicos identificados por GC-MS.	150
Figura III.34.	Médias mensais da concentração do reteno e sua percentagem na totalidade de compostos identificados por GC-MS para AVE e PDD.	151
Figura III.35.	Médias mensais da concentração da vanilina e sua percentagem na totalidade de compostos orgânicos identificados por GC-MS em AVE.	153
Figura III.36.	Médias mensais da concentração de esteróis e a sua percentagem na totalidade de compostos orgânicos identificados por GC-MS.	155
Figura III.37.	Médias mensais da concentração de ácido oleico, ácido esteárico e 6,10,14-trimetilpentadecan-2-ona. Variação mensal da razão ácido esteárico: ácido oleico.	158

Figura III.38.	Correlação de compostos orgânicos e fontes contributivas nos locais de amostragem.	161
Figura III.39.	Correlação de compostos orgânicos e fontes contributivas noutros locais.	163
Figura III.A.	Médias semanais da concentração mássica PM_{10} , temperatura, humidade relativa e velocidade do vento ao longo do período de amostragem em AZO.	216
Figura III.B.	Médias semanais da concentração mássica PM_{10} , temperatura e humidade relativa ao longo do período de amostragem em AVE.	216
Figura III.C.	Média semanal da velocidade do vento e radiação solar e soma da precipitação semanal ao longo do período de amostragem em AVE.	217
Figura III.D.	Percentagem semanal da direcção do vento ao longo do período de amostragem em AZO.	218
Figura III.E.	Percentagem semanal da direcção do vento ao longo do período de amostragem em AVE.	219
Figura III.F.	Períodos de ocorrência das massas de ar dos diferentes sectores semanalmente a 200 m em AVE.	220
Figura III.G.	Períodos de ocorrência das massas de ar dos diferentes sectores semanalmente a 2000 m em AVE.	221
Figura III.H.	Concentração média semanal de carbono orgânico e elementar em PDD ao longo do período de amostragem.	224
Figura III.I.	Concentração média semanal de carbono orgânico e elementar em SIL ao longo do período de amostragem.	224
Figura III.J.	Concentração média semanal de carbono orgânico e elementar em SOB ao longo do período de amostragem.	225
Figura III.L.	Concentração e razão de carbono orgânico e elementar em KPZ ao longo do período de amostragem.	225

LISTA DE TABELAS

Tabela I.1.	Componentes proeminentes do aerossol orgânico.	9
Tabela I.2.	Emissão primária de CE e CO para material particulado com tamanho aerodinâmico entre 0 e 2 µm no ano 2000.	13
Tabela I.3.	Estimativas das emissões das diferentes fontes de aerossol orgânico secundário.	14
Tabela I.4.	Sumário do balanço global do aerossol carbonoso na bibliografia.	16
Tabela I.5.	Marcadores moleculares propostos para identificação de diversas fontes.	30
Tabela I.6.	Parâmetros geoquímicos e correlação de compostos orgânicos com as fontes contributivas.	36
Tabela II.1.	Características dos locais de amostragem afectos ao projecto “CARBOSOL”.	41
Tabela II.2.	Dimensões de corte das secções do impactor em cascata de 5 pratos.	46
Tabela II.3.	Características físicas e químicas dos filtros de fibra de quartzo.	47
Tabela II.4.	Outros equipamentos utilizados no posto de amostragem AVE.	53
Tabela II.5.	Síntese de metodologias utilizadas no processamento de amostras de material particulado para posterior análise por GC-MS.	59
Tabela II.6.	Volumes de solventes utilizados no fraccionamento para identificar as diferentes famílias de compostos.	62
Tabela II.7.	Comparação da recuperação de alguns compostos em diferentes estudos.	62
Tabela II.8.	Temperatura e atmosfera utilizadas nos protocolos IMPROVE e NIOSH.	68
Tabela II.9.	Temperatura e atmosfera utilizadas no protocolo do DAO.	72
Tabela II.10.	Equipamento e condições de operação para a análise dos compostos orgânicos presentes nas amostras do projecto “CARBOSOL”.	78
Tabela II.11.	Massa média total quantificada nos brancos e amostras dos diferentes locais afectos ao projecto “CARBOSOL”.	80
Tabela II.12.	Informação relevante para a identificação das séries homólogas de compostos identificados no aerossol por GC-MS com base na fragmentação característica.	82
Tabela III.1.	Definição das características dos diversos sectores de proveniência das massas de ar.	88
Tabela III.2.	Médias de concentração de ²¹⁰ Pb nos locais de amostragem.	94

Tabela III.3.	Médias de concentração mássica de partículas finas e grosseiras para AZO e AVE.	96
Tabela III.4.	Médias de concentração mássica de partículas finas e grosseiras colhidas com dois amostradores de elevado caudal (A, B) em AVE.	102
Tabela III.5.	Médias de concentração de carbono orgânico e elementar nas partículas finas para os diferentes locais de amostragem.	107
Tabela III.6.	Médias de percentagem das fracções de carbono orgânico medidas por método termo-óptico para os diferentes locais de amostragem.	110
Tabela III.7.	Médias, máximos e mínimos da razão CO/CE nos diferentes locais de amostragem.	112
Tabela III.8.	Concentração média de levoglucosano e contribuição relativa da queima de biomassa na massa orgânica nos diferentes locais de amostragem.	115
Tabela III.9.	Percentagem sazonal e total de carbono orgânico extraído com diclorometano nos diferentes locais de amostragem.	121
Tabela III.10.	Sumário de resultados analíticos obtidos para o aerossol orgânico dos diferentes locais de amostragem.	124
Tabela III.11.	Média dos diferentes cálculos matemáticos para as famílias orgânicas nos locais de amostragem do “CARBOSOL” durante o Verão e Inverno.	125
Tabela III.12.	Concentração média sazonal de <i>n</i> -alcanos entre C ₂₀ e C ₃₄ nos locais de amostragem.	128
Tabela III.13.	Massa molecular, número de anéis benzénicos e a estrutura molecular dos PAHs não substituídos quantificados.	132
Tabela III.14.	Média total de PAHs não substituídos identificados no projecto “CARBOSOL”.	133
Tabela III.15.	Concentração média sazonal de álcoois alifáticos entre C ₁₆ e C ₃₀ nos locais de amostragem.	142
Tabela III.16.	Concentração média sazonal de ácidos alifáticos entre C ₁₆ e C ₃₀ nos locais de amostragem.	145
Tabela III.17.	Concentração sazonal de marcadores moleculares relacionados principalmente com a queima de biomassa.	147
Tabela III.18.	Concentração sazonal de marcadores moleculares relacionados com diversas actividades.	148
Tabela II.A.	Considerações sobre os sistemas de amostragem utilizados no âmbito do projecto “CARBOSOL”.	207
Tabela II.B.	Número de amostragens semanais de material particulado efectuadas nos diferentes locais.	208

Tabela II.C.	Número de amostragens semanais de material particulado efectuadas em paralelo em AVE.	209
Tabela II.D.	Procedimento utilizado para a preparação do material.	210
Tabela II.E.	Produtos químicos utilizados.	212
Tabela II.F.	Padrões de hidrocarbonetos alifáticos saturados (alcanos lineares e ramificados) e insaturados (olefinas) utilizados.	212
Tabela II.G.	Conjunto com 16 padrões de Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos.	213
Tabela II.H.	Padrões de cetonas e aldeídos lineares utilizados.	213
Tabela II.I.	Padrões de álcoois alifáticos e de esteróis utilizados.	213
Tabela II.J.	Padrões de ácidos carboxílicos e dicarboxílicos utilizados.	214
Tabela II.L.	Conjuntos de filtros extraídos com “soxhlet” em diclorometano, referentes aos diferentes meses de amostragem.	215
Tabela III.A.	Concentrações mássicas de material particulado com utilização de amostrador de elevado caudal em paralelo em AVE (HVA-HVB).	222
Tabela III.B.	Concentrações mássicas de material particulado com utilização de impactor em cascata em AVE.	223
Tabela III.C.	Informação sobre a dimensão de partículas, técnicas utilizadas para medir CO e CE, tempo e período de amostragem e classificação dos locais utilizados na comparação de níveis de carbono medidos.	226

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AVE	Local de amostragem em Aveiro (Portugal)
AZO	Local de amostragem nos Açores (Portugal)
Ba	Benzo[a]antraceno
BaP	Benzo[a]pireno
BaPe	Equivalentes de benzo[a]pireno
BeP	Benzo[e]pireno
BF	Benzo[fluor]antenos
BgP	Benzo[g,h,i]perileno
BSTFA	N,N-bis(trimetil-silil)-trifluoracetamida
CAS	Número do registo do composto no “Chemical Abstracts Service”
C-C	Ligação carbono-carbono
¹⁴C	Carbono 14
CE	Carbono elementar
C.M.	Compostos microbiológicos
C_{max}	Número de átomos de carbono do homólogo com concentração mais elevada
C_n	Número de átomos de carbono da cadeia de um determinado homólogo
CO	Carbono orgânico
COVs	Compostos orgânicos voláteis
CO1	Carbono orgânico volatilizado até 150°C (UA-DAO)
CO2	Carbono orgânico volatilizado até 350°C (UA-DAO)
CO3	Carbono orgânico volatilizado até 600°C (UA-DAO)
CO₃²⁻	Carbonatos
C.P.	Compostos pirogénicos
CP	Carbono orgânico pirolisado
CPAHS	Conjunto de 9 compostos aromáticos policíclicos relacionados com a combustão
CPI	Índice de preferência de carbono
CT	Criseno, trifenileno
CT	Carbono total
CuO	Óxido cúprico
C.V.	Ceras vegetais
DBA	Dibenzo[a,h]antraceno
DCM	Diclorometano
Diazald	N-metil-N-nitroso-p-toluenosulfonamida
Dp	Diâmetro da partícula
d₅₀	Diâmetro das partículas colhidas com uma eficiência de 50%
E.P.A	Agência norte-americana para o ambiente
E.U.A.	Estados Unidos da América
Filtro A	Filtro da frente
Filtro B	Filtro de trás
FID	Detector de ionização de chama
FRR	Factor de resposta relativo
FI	Fluoranteno
GC-MS	Cromatografia gasosa-espectrometria de massa
HCl	Ácido clorídrico

He	Hélio
H.R.	Humidade relativa
HV	Amostrador de elevado caudal
(I)	Inverno
IMPROVE	Método desenvolvido pelo “Interagency Monitoring of Protected Visual Environments”
IP	Indeno[1,2,3-cd]pireno
IV	Radiação infra-vermelha
KOH	Hidróxido de potássio
KPZ	Local de amostragem em K-Puszt (Hungria)
M	Massa molecular
M⁺	Ião molecular
MNNG	N-metil-N’-nitro-N-nitrosoguanidina
MnO₂	Óxido de manganês
MO	Massa orgânica
MP	Metil-fenantreno
M.T.	Massa total medida por GC-MS
m/z	Razão massa carga
Na⁺	Sódio
NaCl	Cloreto de sódio
Ne	Néon
NO	Monóxido de azoto
NOAA	“National Oceanographic and Atmospheric Administration”
NO₂	Dióxido de azoto
NO₃	Nitrato
NO_x	Óxidos de azoto
NIOSH	Método termo-óptico desenvolvido pelo “National Institute for Occupational Safety and Health”
OH	Radical hidroxilo
O₃	Ozono
P	Fenantreno
PAHs	Compostos aromáticos policíclicos
PDD	Local de amostragem em Puy de Dôme (França)
Ph	Fitano
PI	Padrão interno
PM_x	Partículas com diâmetro aerodinâmico inferior a x µm
Po	Polónio
Pr	Pristano
Prec.	Precipitação
PTD50	Perdeutério tetracosano D50
PTRF	<i>p</i> -Terfenil
Py	Pireno
Rn	Radão
R.P.	Resíduos de petróleo
R.S.	Radiação solar
SIL	Local de amostragem em Schauinsland (Alemanha)
SOB	Local de amostragem em Sonnblick (Áustria)
T/ Temp.	Temperatura
TIC	Corrente iónica total

TMCS	Trimetilclorossilano
TMO	Método de oxidação térmica de MnO ₂
TMS	Trimetil-silil
TOE	Extracto orgânico total
TOR	Método termo-óptico baseado na reflectância
TOT	Método termo-óptico baseado na transmitância
TPAHS	Totalidade de compostos aromáticos policíclicos identificados no aerossol
TSP	Concentração de partículas totais em suspensão
U	Urânio
UA-DAO	Método termo-óptico desenvolvido no Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro
UCM/ U	Mistura complexa não resolvida
UV	Radiação ultra-violeta
(V)	Verão
VIS	Radiação visível
V.V	Velocidade do vento
WNA	Proporção de ceras vegetais em <i>n</i> -alcanos presentes no aerossol
WNAC	Proporção de ceras vegetais em ácidos <i>n</i> -alcanóicos presentes no aerossol
WNAL	Proporção de ceras vegetais em <i>n</i> -álcoois presentes no aerossol
hν	Radiação
e.g.	por exemplo (do latim <i>exempli gratia</i>)
et al.	e outros (do latim <i>et alia</i>)
etc.	e outras coisas mais (do latim <i>et caetera</i>)

D) INTRODUÇÃO

1.1 A ATMOSFERA

A atmosfera pode ser descrita como uma mistura de gases, vapor de água e partículas que envolve o planeta por acção da gravidade (Gomes, 2001). Enquanto a proporção relativa dos diferentes gases que constituem a atmosfera se mantém constante até uma altitude aproximada de 60 km (78% de Azoto - N_2 , 21% de Oxigénio - O_2 , 0,93% de Árgon - Ar, 0,03% de Dióxido de Carbono - CO_2 , e cerca de 0,04% de outros gases), o vapor de água e as partículas apresentam uma proporção variável com a altitude (e.g. 75% do vapor de água encontra-se abaixo dos 4 km).

O estudo da evolução térmica, segundo a altitude, permitiu identificar camadas distintas da atmosfera, como sejam a troposfera, estratosfera, mesosfera e ionosfera, bem como regiões de fronteira definidas como “pausas” (tropopausa, estratopausa, etc...) (Gomes, 2001). A troposfera é a camada que medeia entre a superfície terrestre e a estratosfera, que corresponde a 80% da massa atmosférica e que apresenta uma espessura média próxima de 12 km, atingindo no equador até 17 km e nos pólos cerca de 7 km. Esta é a camada de maior interesse no controlo da poluição em virtude de albergar a maior parte dos seres vivos existentes no Planeta, sendo também a camada receptora dos poluentes resultantes das actividades antropogénicas (Peavy et al., 1985).

A poluição atmosférica é, actualmente, um dos principais problemas a afectar o ambiente. A partir da Revolução Industrial no século XIX, a poluição atmosférica aumentou constantemente em intensidade e extensão. Enquanto, inicialmente, os fenómenos associados à poluição atmosférica tinham características locais, afectando unicamente certas áreas urbanas e industriais na Europa e nos Estados Unidos da América, actualmente este problema encontra-se generalizado em latitude e altitude, influenciando as condições ambientais em áreas tão remotas como o Ártico e a Estratosfera.

A poluição atmosférica é, usualmente, definida como uma condição atmosférica na qual as substâncias estão presentes em concentrações mais elevadas do que as suas concentrações normalmente encontradas, produzindo efeitos significativos, nos seres humanos, animais, vegetação ou materiais (Arya, 1999; Seinfeld, 1986), bem como efeitos no clima global, provocando interferências na distribuição da pluviosidade e no balanço térmico do Planeta (Penner, 1990; Preining, 1992).

1.2 AEROSSOL ATMOSFÉRICO

Uma das características mais evidentes de fenómenos de poluição atmosférica prende-se com a ocorrência do aerossol atmosférico. O aerossol atmosférico é uma suspensão de partículas (sólidas ou líquidas) num meio gasoso com dimensões inferiores a 100 μm e superiores a 0,001 μm , cuja permanência na atmosfera decorre por períodos de tempo significativos (Seinfeld e Pandis, 1998).

O termo aerossol atmosférico, com o significado acima enunciado, teve origem a partir de investigações militares durante a 1ª Guerra Mundial e foi, pela primeira vez, designado em publicação por Schmauss em 1920 (Schmauss, 1920; Colbeck, 1995). Assim, para além da deposição gravitacional negligenciável, anteriormente referida, o aerossol atmosférico (submicrométrico) apresenta como propriedades mais importantes para a sua caracterização, efeitos inerciais desprezáveis, movimentos brownianos significativos (devido à agitação térmica das moléculas do gás) e elevada área superficial específica (Götz et al., 1991; Witschger, 2000; Alves, 2001).

O facto de o aerossol atmosférico se encontrar em mais do que uma fase, torna o seu estudo difícil. Ao contrário do que acontece com os poluentes gasosos, os quais apresentam um comportamento na atmosfera definido como resultado das suas características químicas, o comportamento e os efeitos do aerossol estão dependentes da natureza química e das propriedades físicas tais como a cor, a forma e o tamanho das partículas.

A presença destas suspensões de partículas na atmosfera não é um fenómeno recente, uma vez que fenómenos naturais geradores de aerossóis, como erupções vulcânicas e fogos florestais ocorreram desde sempre (Lutgens e Tarbuck, 1998). Ao longo da história, foram registados diversos acontecimentos relacionados com a poluição atmosférica e, consequentemente, com a libertação de partículas. Um exemplo deste tipo de acontecimento é a descrição efectuada, pelo filósofo Séneca, sobre as condições na cidade de Roma no ano 61 a.C., a seguir transcrita: “Mal abandonei o ar pesado de Roma e os cheiros libertados pelas chaminés, os quais ao serem misturados, libertavam vapores pestilentos associados a fuligem, senti uma alteração da minha disposição” (Boubel et al., 1994).

Assim, o aerossol atmosférico pode ser classificado quanto à origem como natural ou antropogénico. Pode ainda ser classificado quanto à sua origem e processos de formação

como primário (partículas emitidas directamente para a atmosfera) ou secundário (formação através de reacções químicas de componentes gasosos). Tanto o aerossol primário como o secundário podem ser originados por actividades antropogénicas ou naturais. A contribuição relativa destes processos depende do tipo de emissões locais, das condições meteorológicas e das condições químicas na atmosfera (Jacobson et al., 2000).

Uma vez na atmosfera, ocorrem interações/transformações químicas e físicas nas partículas, sofrendo alterações no tamanho, número e composição, até que são removidas por processos naturais. Na Figura I.1 é ilustrado o ciclo atmosférico dos aerossóis.

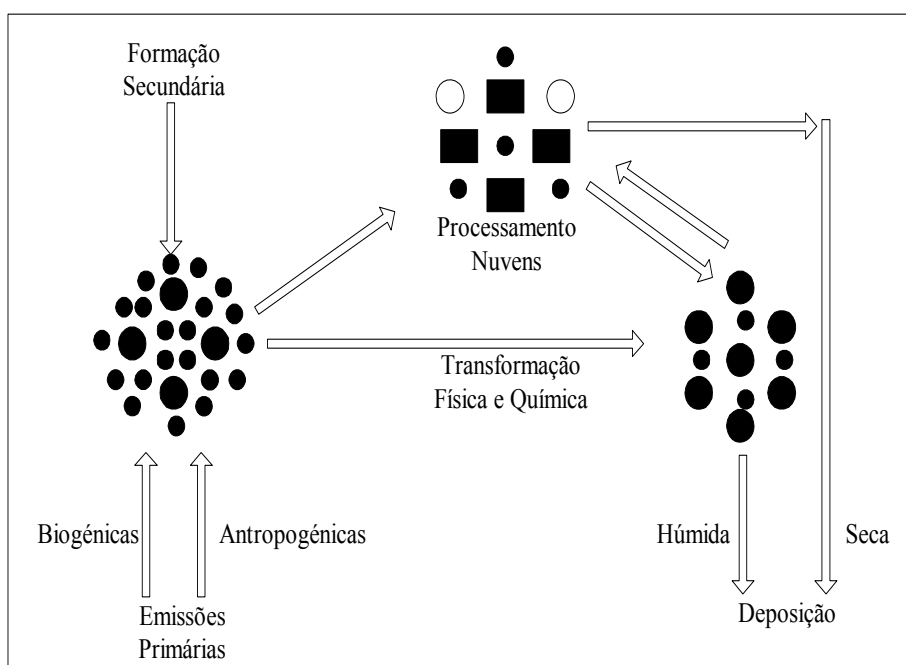


Figura I.1. Ciclo atmosférico do aerossol (Pöschl, 2005).

As principais transformações relacionadas com o “envelhecimento” do aerossol atmosférico ocorrem nas nuvens, as quais são formadas por condensação de vapor de água em partículas pré-existent (núcleos de condensação de nuvens, núcleos de gelo). A maior parte das nuvens torna a evaporar e as partículas modificadas são novamente libertadas pela evaporação das gotas da nuvem ou dos cristais de gelo (processamento nas nuvens).

O principal mecanismo de remoção do aerossol atmosférico está relacionado com fenómenos de precipitação – deposição húmida. Outro mecanismo de remoção, prende-

se com o transporte convectivo, a difusão e adesão à superfície terrestre – deposição seca. À escala local, a deposição seca tem especial relevância devido aos efeitos na qualidade do ar provocando danos na saúde e em edifícios (Pöschl, 2005).

O tamanho tem sido uma das propriedades físicas utilizadas para avaliação do aerossol. Normalmente, e segundo Whitby (1973), a medição das distribuições por tamanho apresenta três grupos de partículas. Estas incluem, o modo de nucleação ($0,001 - 0,1 \mu\text{m}$), o modo de acumulação ($0,1 - 1 \mu\text{m}$) e o modo de sedimentação ($> 1 \mu\text{m}$) (Whitby, 1973). Estes modos definem, respectivamente, as partículas resultantes da conversão gás-partícula, as partículas formadas por coagulação e condensação heterogénea e as partículas produzidas por processos mecânicos.

O aerossol é formado por uma mistura complexa de substâncias distribuídas por diferentes tamanhos, misturadas interna ou externamente. Os estudos, em que a composição química do aerossol foi determinada em função do tamanho das partículas, demonstraram uma divisão evidente entre a fracção fina ($D_p < 1-2 \mu\text{m}$) e a fracção grosseira ($D_p > 2 \mu\text{m}$) (Colbeck, 1995).

Na fracção grosseira, o aerossol atmosférico inclui maioritariamente sal marinho, poeira proveniente do solo, e fragmentos biológicos (Seinfeld e Pandis, 1998). Na fracção fina, o aerossol inclui iões solúveis em água tais como o sulfato, nitrato e amónio, que resultam da conversão gás-partícula após oxidação, na fase gasosa, de compostos gasosos de sulfato e azoto, e uma mistura de hidrocarbonetos e de compostos orgânicos oxigenados (Seinfeld e Pandis, 1998).

1.3 AEROSSOL CARBONOSO

Um dos principais componentes da fracção fina do aerossol atmosférico prende-se com o aerossol carbonoso (Clarke et al., 1984; Seinfeld e Pandis, 1998). Segundo alguns autores, os compostos de carbono podem representar entre 10 e 30% da massa total de partículas em suspensão (Wolff et al., 1982; Clarke et al., 1984; Shah et al., 1986). De acordo com Rogge et al. (1993-a) em atmosferas com elevado grau de poluição estas espécies contribuem, significativamente, para a massa das partículas finas (20 a 40% da massa total fina). Nunes e Pio (1993) determinaram ainda que cerca de 80% da massa carbonosa estava presente no modo fino do aerossol em áreas suburbanas e industrializadas.

O aerossol carbonoso, maioritariamente emitido na região sub-micrométrica, (McMurry e Zhang, 1989; Nunes e Pio, 1993; Offenberg e Baker, 2000) é constituído por carbono elementar (CE), carbono orgânico (CO) e carbonatos (Novakov et al., 1997; Cachier, 1998). Neste trabalho, os elementos constitutivos do aerossol carbonoso a estudar incluem o carbono elementar e o carbono orgânico.

1.3.1 Carbono Elementar

O carbono elementar pode ser designado de diversas formas (e.g. carbono negro, carbono refractário, carbono grafitico, carbono não extraível) como consequência da utilização de diferentes técnicas para a sua determinação analítica (Petzold e Niessner, 1995; Castro, 1997). As diferentes designações não representam exactamente a mesma fracção do aerossol carbonoso. Rigorosamente, esta fracção nunca é exclusivamente de carbono elementar, uma vez que na cadeia carbonosa existem sempre alguns átomos de outros elementos.

O carbono elementar, resultante de emissões directas para a atmosfera, é um marcador de grande utilidade dos componentes primários do aerossol atmosférico. O carbono elementar é, assim, a porção das emissões provenientes da combustão que é insolúvel em solventes polares e não polares e, muito embora apresente uma forma microcristalina desorganizada apresenta propriedades ópticas semelhantes (Hansen, 1996).

Existem, basicamente, dois mecanismos de formação de carbono elementar baseados na pirólise (Charlson e Ogren, 1982). O primeiro mecanismo envolve reacções na fase gasosa a alta temperatura em que os hidrocarbonetos são desidrogenados originando estruturas grafiticas. Estas reacções são conhecidas para compostos aromáticos, alifáticos e hidrocarbonetos de baixa massa molecular (Charlson e Ogren, 1982). O segundo mecanismo está relacionado com a pirólise de uma gota ou partícula de materiais contendo carbono. Um exemplo deste mecanismo é a produção de carbono elementar durante a queima de fuelóleo ou nos veículos a diesel (Charlson e Ogren, 1982).

Muito embora as queimas de biomassa e de combustíveis fósseis sejam consideradas as principais fontes de emissão de carbono elementar para o ambiente (Hansen et al., 1989; Castro, 1997) outras fontes relevantes são o fabrico do próprio carbono elementar para a

produção de carvão activado, grafite e pneus de automóveis e também da erosão de rochas sedimentares contendo grafite ou carvão expostos (Castro, 1997).

As fontes de carbono elementar produzem uma grande variedade de partículas, nomeadamente, no que diz respeito a tamanho e a características físicas e químicas. É muito raro encontrar fontes de carbono elementar que produzam partículas de tamanho e natureza uniformes. No entanto, a maioria das partículas produzidas são sub-micrométricas, visto a produção durante a combustão ser essencialmente um processo de transformação gás-partícula a alta temperatura.

1.3.2 Carbono Orgânico

1.3.2.a. Formação do aerossol orgânico

O carbono orgânico particulado existente na atmosfera pode resultar de emissão directa (carbono orgânico primário) ou de desenvolvimento *in situ* por processos de condensação de produtos da oxidação de gases orgânicos que possuem baixa pressão de vapor, processos de adsorção na superfície de partículas ou processos de absorção em aerossóis líquidos (carbono orgânico secundário) (Pandis et al., 1992; Jacobson et al., 2000) (Figura I.2).

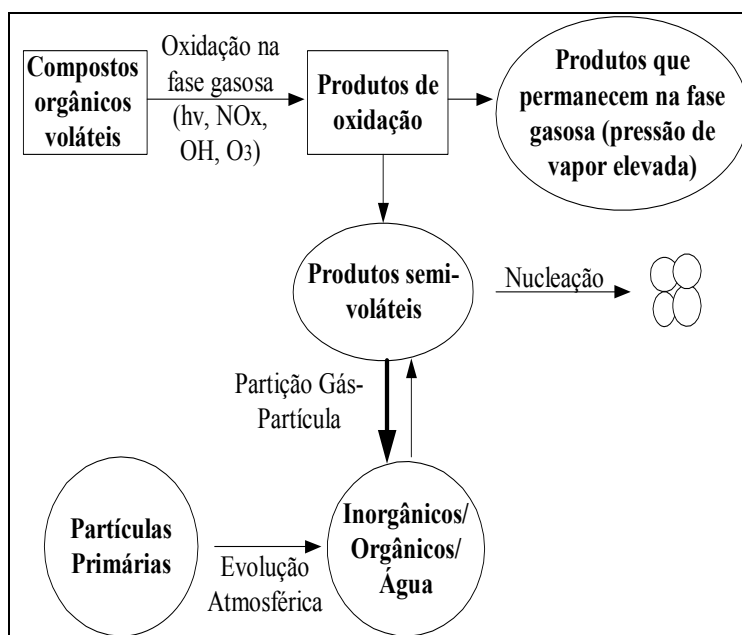


Figura I.2. Processos de formação do aerossol orgânico secundário (Seinfeld e Pankow, 2003).

Uma vez que os compostos orgânicos são encontrados na atmosfera, tanto na fase gasosa como na fase condensada, é necessário ter em consideração as características de partição dos compostos para se perceber a sua distribuição, tempo de permanência, mecanismos de remoção, bem como os efeitos que o composto apresenta na dispersão da radiação, na formação de gotas de nuvens e na saúde pública (Jacobson et al., 2000).

As características de partição são também importantes aquando da amostragem de compostos orgânicos devido às interferências negativas e positivas, inerentes à colheita de compostos semi-voláteis, as quais serão abordadas posteriormente (Capítulo II).

Geralmente, a partição de um composto entre a fase gasosa e a fase particulada depende da sua pressão de vapor, da quantidade e natureza química das partículas existentes que sirvam como locais de condensação, e da temperatura. Para que ocorra a formação de aerossol a partir da fase gasosa é necessária a existência de um composto orgânico semi-volátil, formado a partir de oxidação fotoquímica na atmosfera ou emitido por uma fonte de combustão (Jacobson et al., 2000).

Normalmente, assume-se que um composto orgânico semi-volátil se mantém na fase gasosa, até que a sua concentração atinja um ponto em que é incluído numa partícula ou sofra nucleação homogénea. Este processo decorre enquanto não se atinge o equilíbrio termodinâmico entre a fase particulada e a fase gasosa. A distribuição do composto semi-volátil pelas duas fases tem sido parametrizada pela utilização da constante de partição K_p , definida da seguinte forma (Yamasaki et al., 1982; Pankow, 1987):

$$K_p = \frac{C_p}{C_g(TSP)} \quad \textbf{Equação I.1,}$$

em que C_p e C_g correspondem à concentração em equilíbrio do composto orgânico semi-volátil na fase particulada e na fase gasosa, respectivamente ($\mu\text{g.m}^{-3}$); e TSP corresponde à concentração de partículas totais em suspensão ($\mu\text{g.m}^{-3}$).

Um dos objectivos da utilização da teoria de partição gás-partícula prende-se com o desenvolvimento de modelos realísticos da formação do aerossol secundário e com a previsão de quais são os gases reactivos emitidos de maior importância na formação de poluição particulada (Jacobson et al., 2000). Estes modelos são, usualmente, descritos em termos de fracção mássica resultante, Y , a qual relaciona a quantidade de material particulado produzido quando uma determinada quantidade de um composto orgânico volátil é oxidada. A fracção mássica resultante (Y) de uma quantidade de material

particulado produzida a partir da oxidação de um composto orgânico volátil (HC) é definida da seguinte forma (Seinfeld e Pankow, 2003):

$$Y = \frac{\Delta M_o}{\Delta HC} \quad \text{Equação I.2,}$$

em que ΔM_o ($\mu\text{g.m}^{-3}$) corresponde à concentração mássica de material particulado orgânico secundário produzido pela reacção de hidrocarbonetos na fase gasosa ΔHC ($\mu\text{g.m}^{-3}$). Os resultados de Y são, normalmente, obtidos através de medições efectuadas em câmaras de reacção. A obtenção destes resultados está envolta em dificuldades devido a estes poderem variar mais do que uma ordem de magnitude para um mesmo hidrocarboneto (Pandis et al., 1992). Assim, estas discrepâncias estão relacionadas com as especificidades do modo de funcionamento da partição dos produtos das reacções de oxidação, entre a fase gasosa e a fase particulada.

Actualmente, há uma tentativa de tomar em conta estas especificades, uma vez que a partição gás-partícula considera a adsorção física e a absorção. Assim, o coeficiente de partição toma a seguinte forma (Pankow, 1994-a):

$$K_p = \frac{1}{133,32 p^o} \left[\frac{N_s}{10^4} \frac{a_{tsp} T e^{(Q_1 - Q_v)/RT}}{1600} + \frac{f_{om} 760 RT}{MW_{om} \zeta 10^6} \right] \quad \text{Equação I.3,}$$

em que p^o é a pressão de vapor de saturação do composto à temperatura de interesse (Pa), N_s é o número de locais de adsorção por superfície de adsorção (locais.m^{-2}), a_{tsp} é a área superficial específica das partículas em suspensão ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$), T é a temperatura ambiente (K), Q_1 é a entalpia de desorção da superfície de adsorção (kJ.mol^{-1}), Q_v entalpia de vaporização do líquido (kJ.mol^{-1}), R é a constante dos gases perfeitos ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), f_{om} é a fracção orgânica absorvida nas partículas em suspensão, MW_{om} é a massa molecular média da fracção orgânica existente nas partículas em suspensão (g.mol^{-1}) e ζ o coeficiente de actividade do composto na fase orgânica das partículas em suspensão.

Odum et al. (1996) salientam que o segundo termo da equação, correspondente à absorção, poderá ser dominante. Storey et al. (1995) sugerem que a absorção do componente orgânico (alcanos e compostos aromáticos) em partículas originadas em área urbana é muito provavelmente o mecanismo mais importante na partição destes compostos. Já em ambiente rural, onde existe uma quantidade considerável de solo e

material mineral suspenso na atmosfera, a adsorção pode ser também um mecanismo relevante.

1.3.2.b. O aerossol orgânico e algumas das suas classes maioritários

Medições de campo recentes indicam que a fracção mássica de compostos orgânicos em aerossol atmosférico fino varia entre 20 e 90% da massa total (dependendo da localização e da fonte) (Dinar et al., 2006). A componente orgânica do aerossol atmosférico é composta por centenas de compostos individuais (Saxena e Hildemann, 1996), cada um dos quais contribuindo apenas com uma pequena fracção mássica. Presentemente, apenas entre 10 e 40% da massa orgânica estimada a partir de medições de CO foi identificada inequivocamente (Pöschl, 2005). Neste sentido, a característica mais relevante da fracção orgânica do aerossol prende-se com o facto desta desafiar a especiação, mesmo com a utilização de uma multiplicidade de métodos de caracterização.

Na Tabela I.1 são apresentadas as classes de substâncias orgânicas proeminentes e as suas magnitudes de proporção características no material particulado orgânico fino.

Tabela I.1. Componentes proeminentes do aerossol orgânico.

<i>Classe</i>	<i>Proporção *</i>
Hidrocarbonetos alifáticos	10^{-2}
Álcoois alifáticos e compostos carbonílicos	10^{-2}
Anidro-açúcares (Levoglucosano)	10^{-1}
Ácidos gordos	10^{-1}
Ácidos dicarboxílicos alifáticos	10^{-1}
Ácidos aromáticos (poli-) carboxílicos	10^{-1}
Compostos multifuncionais alifáticos e aromáticos (OH, CO, COOH)	10^{-1}
Compostos aromáticos policíclicos (PAHs)	10^{-3}
Nitro- e oxo- PAHs	10^{-3}
Proteínas e outros compostos azotados	10^{-1}
Celulose e outros polissacarídeos	10^{-2}
Polímeros e oligómeros orgânicos secundários e HULIS	10^{-1}

* Magnitudes características de proporção mássica em material orgânico particulado fino (Adaptado de Pöschl, 2005). HULIS – substâncias do tipo húmico.

A abordagem de caracterização da maior parte das classes orgânicas e respectivos compostos presentes na Tabela I.1 é efectuada no sub-capítulo 1.3.5. Aqui importa salientar a frequente classificação da fracção orgânica com base na sua solubilidade em água.

Os efeitos da fracção orgânica nas interacções aerossol – vapor de água dependem principalmente de três parâmetros: 1) solubilidade na água; 2) extensão da dissociação em soluções aquosas; e 3) efeitos na tensão superficial (Dinar et al., 2006). Este tipo de classificação surge devido à importância da fracção orgânica na activação de núcleos de condensação de nuvens.

O carbono orgânico solúvel em água (WSOC) é uma fracção importante da matéria orgânica atmosférica (Saxena e Hildemann, 1996; Zappoli et al., 1999, Temesi et al., 2003). Temesi et al. (2003) determinaram em área rural da Hungria que entre 20 a 70% da massa total de carbono fino correspondia a WSOC.

Estudos recentes em partículas provenientes de diferentes áreas (urbana, rural, marinha), de neveiro e da queima de biomassa revelam que entre 20 e 70% da fracção de WSOC é constituída por polímeros de elevada massa molecular (Dinar et al., 2006). Outros constituintes de WSOC incluem monómeros neutros e monómeros com polaridades pouco e muito elevadas.

Os polímeros de elevada massa molecular, consistem em misturas heterogéneas de estruturas contendo grupos funcionais aromáticos, fenólicos e ácidos, e apresentam similaridades com substância húmicas de fontes terrestres e oceânicas. Por conseguinte, estes compostos ao estarem associados ao aerossol são definidos como substâncias do tipo húmico, “humic-like substances” (HULIS).

Actualmente, a investigação efectuada ainda não clarificou totalmente a origem da HULIS. Mesmo assim, enquanto alguns estudos indicam as emissões resultantes da queima de biomassa, da fuligem dos escapes automóveis, do solo e da vegetação como fontes primárias prováveis (Zappoli et al., 1999; Mayol-Bracero et al., 2002; Dinar et al., 2006; Graber e Rudich, 2006), outros indicam como fonte possível a formação secundária de HULIS. Neste sentido, alguns trabalhos experimentais indicam a ocorrência de reacções de polimerização na atmosfera a partir de reacções heterogéneas de isopreno e compostos carbonílicos na presença de ácido sulfúrico como catalisador, e também aquando da existência na atmosfera de espécies aromáticas como o

trimetilbenzeno (Jang et al., 2002; Limbeck et al., 2003; Kalberer et al., 2004). Outros investigadores apontam ainda como possibilidade de formação de HULIS reacções atmosféricas multi-fase a partir de produtos semi-voláteis da pirólise de lenhina em nuvens ou aerossóis hidratados (Gelencsér et al., 2003; Hoffer et al., 2004). Na Figura I.3 é apresentado um esquema das teorias existentes sobre os diferentes caminhos de formação de HULIS (Gelencsér, 2004).

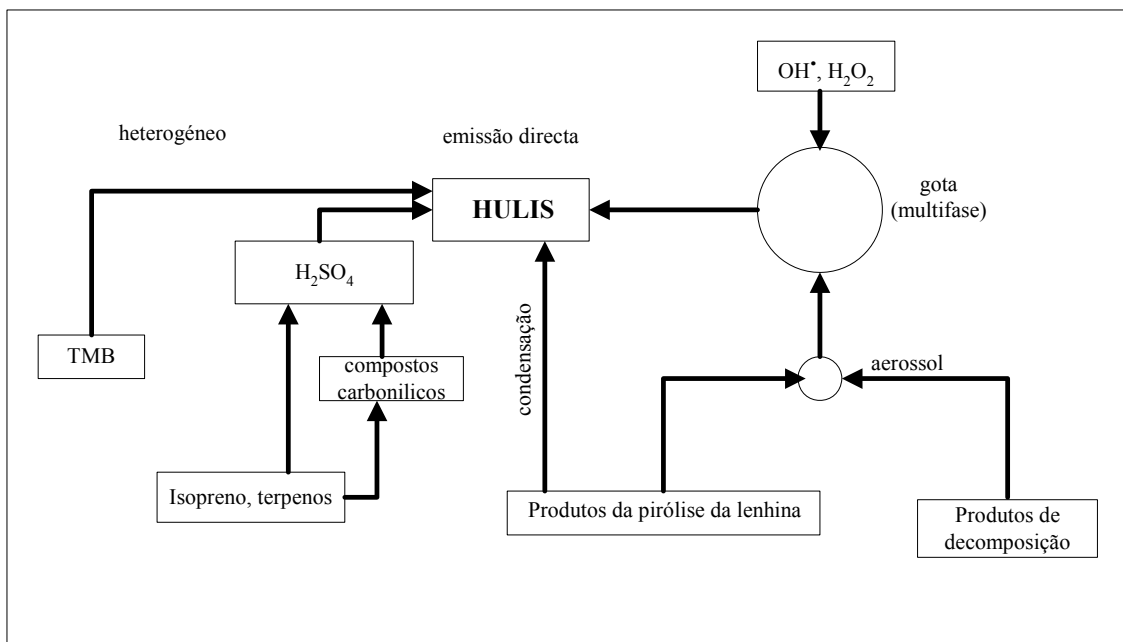


Figura I.3. Mecanismos propostos de formação de HULIS na atmosfera. (Adaptado de Gelencsér, 2004). TMB – 1,3,5-trimetilbenzeno.

A fracção orgânica insolúvel em água (WinOC) inclui uma parcela de compostos de origem vegetal, na qual pode ser identificada a celulose. Considerando a celulose como um macro-marcador de compostos de origem vegetal, aproximadamente 1% do aerossol orgânico é atribuído a esta fonte (Puxbaum e Tenze-Kunit, 2003). É sabido que existem fluxos significativos destes compostos na atmosfera, devido aos ciclos sazonais de polinização, aos ciclos sazonais das canópias de plantas de folha caduca nas regiões temperadas e aos processos de decaimento de resíduos da vegetação (Brimblecombe, 1986). Actualmente ainda existem lacunas na identificação, na quantificação e na determinação das espécies que compõem a WinOC bem como na identificação das sua origem (biogénica ou antropogénica).

1.3.3. Fontes Principais e Distribuição Global do Aerossol Carbonoso

A quantificação das emissões globais de aerossol carbonoso está associada a uma grande incerteza devido, principalmente, a duas razões. A primeira corresponde aos factores de emissão, que relacionam a massa de CE (CO primário) emitida, relativamente à massa de combustível queimado, os quais apresentam uma variação significativa de magnitude para diferentes tipos de combustível e eficiências de queima. A segunda corresponde às incertezas associadas à produção de carbono orgânico secundário. Mesmo assim, diversos autores têm apresentado estimativas de emissão de aerossol carbonoso. Exemplo disso, é o inventário global de aerossol carbonoso proveniente da queima de biomassa apresentado por Liousse et al. (1996), bem como os diversos inventários de emissão da queima de combustíveis fósseis para CE e CO_{primário} (Penner et al., 1993; Cooke e Wilson, 1996; Cooke et al., 1999; Scholes e Andreae, 2000).

As fontes principais de aerossol carbonoso são a queima de biomassa, a queima de combustíveis fósseis e a oxidação atmosférica de compostos orgânicos voláteis (COVs) de origem biogénica e antropogénica.

Globalmente, as emissões de CO particulado, resultantes da queima de biomassa e de combustíveis fósseis, foram estimadas entre 45 a 80 Tg.ano⁻¹ e 10 a 30 Tg.ano⁻¹, respectivamente (Liousse et. al., 1996; Cooke et al., 1999; Scholes e Andreae, 2000). As emissões de CE, primordialmente associadas a processos de queima de biomassa e de combustíveis fósseis foram estimadas entre 5 a 9 Tg.ano⁻¹ e 6 a 8 Tg.ano⁻¹, respectivamente (Penner et al., 1993; Cooke e Wilson, 1996; Liousse et. al., 1996; Cooke et al., 1999; Scholes e Andreae, 2000) (Tabela I.2).

A oxidação atmosférica de COVs, outra fonte principal de aerossol carbonoso, é considerada como tendo uma origem secundária, visto ser o resultado de formação na atmosfera. A oxidação atmosférica de compostos orgânicos biogénicos resulta em compostos de baixa volatilidade que formam prontamente aerossóis. Experiências para aferir o potencial de formação de compostos biogénicos demonstram que as quantidades de aerossol formadas estão dependentes do mecanismo de oxidação. Muito embora a oxidação com ozono (O₃) ou radical nitrato (NO₃[·]) resulte em maiores quantidades de aerossol do que com o radical hidroxilo (OH) (Hoffmann et al., 1997; Griffin et al., 1999-a), em termos globais a oxidação com base neste último é dominante.

Tabela I.2. Emissão primária de CE e CO para material particulado com tamanho aerodinâmico entre 0 e 2 μm no ano 2000.

<u>(0-2 μm)</u>	Queima de biomassa (Tg.ano ⁻¹)		Queima de combustíveis fósseis (Tg.ano ⁻¹)	
	CE	CO	CE	CO
Hemisfério Norte	2,9	28	6,5	28
Hemisfério Sul	2,7	26	0,1	0,4
Global	5,7	54	6,6	28
Mínimo	5	45	6	10
Máximo	9	80	8	30

(Adaptado de IPCC, 2001).

A condensação de compostos orgânicos em aerossol é função da pressão de vapor das diferentes moléculas, da temperatura ambiente e da presença de outros aerossóis orgânicos que possam absorver produtos da oxidação de hidrocarbonetos na fase gasosa (Hoffmann et al., 1997; Griffin et al., 1999-a). Em termos globais, as estimativas de formação de aerossol secundário com origem biogénica variam entre 8 e 79 Tg.ano⁻¹ (Griffin et al., 1999-b; Penner et al., 1999; Kanakidou et al., 2000; Chung e Seinfeld, 2002; Tsigaridis e Kanakidou, 2003; Reddy e Boucher, 2004) (Tabela I.3). Guenther et al. (1995) apresentam ainda estimativas de formação de aerossol orgânico secundário com base na emissão de terpenos da ordem de 14 Tg.ano⁻¹.

A produção do aerossol resultante de emissões biogénicas pode ser influenciada por actividades antropogénicas. As emissões antropogénicas, especialmente de óxidos de azoto (NO_x), estão a causar um aumento nas quantidades de O₃ e NO₃, resultando, provavelmente, num aumento entre três a quatro vezes na produção de aerossol orgânico biogénico desde o período pré-industrial (Kanakidou et al., 2000). Os COVs de origem antropogénica também sofrem oxidação, formando partículas. Os compostos orgânicos, que proporcionam a formação de quantidades mais elevadas de aerossol secundário, são os compostos aromáticos. Odum et al. (1996) salientam que 1 kg deste tipo de compostos em atmosfera urbana resulta em aproximadamente 30 g de aerossol orgânico secundário. Em termos globais a emissões de COVs antropogénicos foram estimadas em 109 Tg.ano⁻¹, das quais 19 correspondem às emissões de aromáticos (Piccot et al., 1992; IPCC, 2001). Com base nestas estimativas verifica-se que o aerossol resultante de aromáticos corresponde a cerca de 0,6 Tg.ano⁻¹.

Tal como referido anteriormente, os produtos de foto-oxidação de monoterpenos (e.g. α - e β - pineno), COVs biogénicos emitidos pela vegetação terrestre, apresentam uma contribuição importante para o balanço mássico do aerossol secundário. Em contraste, o isopreno, libertado em elevadas quantidades a partir da biosfera (aproximadamente 500 Tg.ano⁻¹ à escala global) (Guenther et al., 1995), apresentando um impacto substancial nos oxidantes troposféricos (Trainer et al., 1987), tem sido considerado como não contribuinte para a formação de aerossol orgânico secundário (Pandis et al., 1991; Kavouras et al., 1998). Estudos recentes em laboratório e de campo contrariam esta ideia indicando que a foto-oxidação do isopreno é um processo químico atmosférico relevante na formação do aerossol orgânico secundário (Jang et al., 2002; Limbeck et al., 2003; Matsunaga et al., 2003; Claeys et al., 2004-a; Ion et al., 2005; Kourtchev et al., 2005). Estimativas recentes de formação de aerossol orgânico secundário com base nos produtos de oxidação do isopreno apontam para valores de 35 Tg.ano⁻¹ (Matsunaga et al., 2005) (Tabela I.3).

Tabela I.3. Estimativas das emissões das diferentes fontes de aerossol orgânico secundário.

	COVs Antropogénicos (Tg.ano ⁻¹)	COVs Biogénicos (Tg.ano ⁻¹)	Produtos de Oxidação do Isopreno (Tg.ano ⁻¹)
Hemisfério Norte	0,15	8,2	---
Hemisfério Sul	0,45	7,4	---
Global	0,6	16	35
Mínimo	0,3	8	10
Máximo	1,8	79	120

(Adaptado de IPCC, 2001; Reddy e Boucher, 2004; Matsunaga et al., 2005).

Tal como para a quantificação das principais fontes na emissão de aerossol, a definição da distribuição espacial do aerossol carbonoso é baseada em estimativas que apresentam um elevado grau de incerteza. Na Figura I.4 é apresentada uma estimativa resultante da utilização de um modelo geral de circulação, publicada recentemente, das distribuições globais de carbono elementar e massa orgânica (MO) calculada com base em medições efectuadas em diversos pontos do Planeta entre 1997 e 2001 (Reddy e Boucher, 2004).

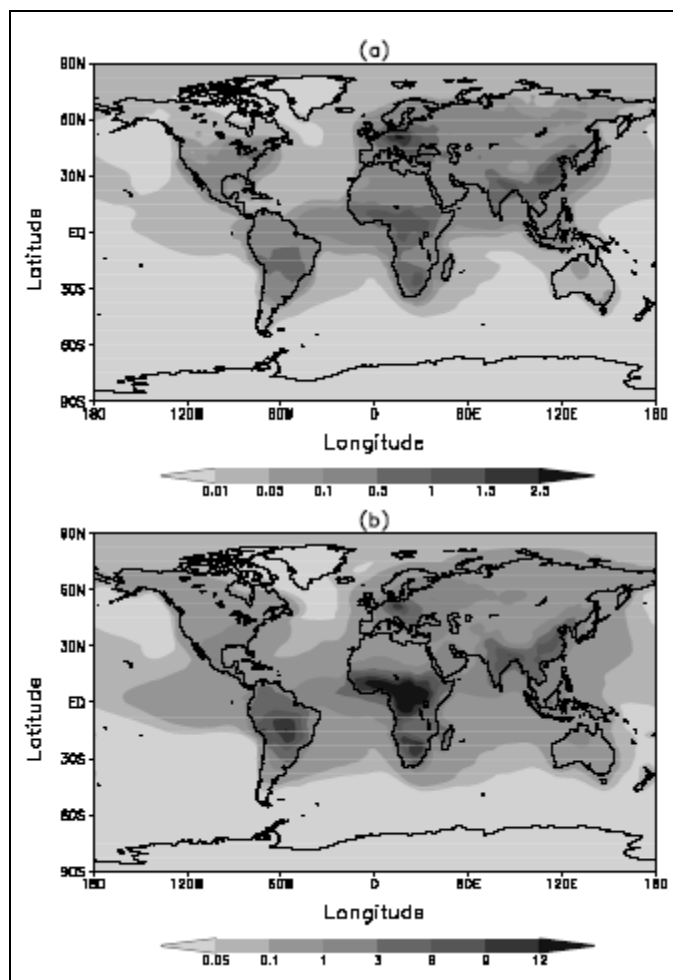


Figura I.4. Distribuição média anual global à superfície de (a) CE e (b) MO ($\mu\text{g.m}^{-3}$) (Reddy e Boucher, 2004).

O carbono elementar apresenta concentrações mais elevadas sobre os continentes, especialmente na Europa de leste, África e Ásia. Existe ainda a evidência de transporte das emissões resultantes da queima de biomassa em África e na América do Sul para os Oceanos Atlântico e Pacífico. As médias anuais de CE variam entre 0,59 e 0,31 mg.m^{-2} sobre o hemisfério norte e o hemisfério sul, respectivamente.

Estes autores referem ainda que as maiores concentrações de material orgânico são medidas à superfície (acima de 12 $\mu\text{g.m}^{-3}$) na proximidade das regiões com abundância de fontes sobre África e a América do Sul. Concentrações entre 6 e 9 $\mu\text{g.m}^{-3}$ são estimadas para os continentes asiático e europeu, respectivamente. Para além disso, apresentam concentrações médias de matéria orgânica de 5,01 e 3,66 mg.m^{-2} para os hemisférios norte e sul, respectivamente.

O balanço mássico de aerossol carbonoso tem sido estimado com recurso a modelos globais por diversos autores (e.g. Cooke et al., 1999; Koch, 2001; Chin et al., 2002; Chuang et al., 2002; Chung e Seinfeld, 2002; Cooke et al., 2002; Reddy e Boucher, 2004). A permanência do aerossol carbonoso na atmosfera está dependente da sua afinidade com a água. Estima-se que o tempo de residência na atmosfera do aerossol carbonoso com maior afinidade para a água (hidrofílico) seja de 1 a 1,6 dias e para o aerossol hidrofóbico seja de 7 a 7,6 dias (Reddy e Boucher, 2004). Em média, o tempo de residência do carbono elementar varia entre 4,28 e 8,42 dias e o do carbono orgânico varia entre 3,86 e 7,44 dias (Tabela I.4).

Tabela I.4. Sumário do balanço global do aerossol carbonoso na bibliografia.

Referência	Emissão (Tg.ano ⁻¹)	Deposição seca (Tg.ano ⁻¹)	Deposição húmida (Tg)	Balanço (Tg)	Tempo de residência (dia)
Carbono Elementar					
Koch, 2001	12,4	4,5-5,2 (36-42%)	7,2-7,8 (58-64%)	0,1-0,3	4,3-8,4
Chin et al., 2002	17,5-18,7	3,8-4,2 (21-24%)	13,6-14,8 (76-79%)	0,28-0,32	5,7-6,3
Chuang et al, 2002	12,2	2,7 (22%)	9,5 (78%)	0,2	6,0
Chung e Seinfeld, 2002	12,0	4,1 (34%)	7,9 (66%)	0,22	6,40
Reddy e Boucher, 2004	11,6	1,9 (16%)	9,7 (84%)	0,24	7,56
Carbono Orgânico					
Koch, 2001	69,1	22,9 (33%)	46,2 (67%)	0,73	3,86
Chin et al., 2002	101-109	19,2-21,7 (18-21%)	80,6-88,7 (70-82%)	1,30-1,50	4,70-5,30
Chuang et al, 2002	66,4	13,5 (20%)	52,9 (80%)	1,16	6,36
Chuang e Seinfeld, 2002 (MO)	92,2	27,7 (30%)	64,5 (70%)	1,39	5,50
Reddy e Boucher, 2004 (MO)	108	16,1 (15%)	92,4 (85%)	2,21	7,44

(Adaptado de Reddy e Boucher, 2004).

A deposição húmida é o mecanismo dominante, sendo responsável nos estudos apresentados por remover mais de 58% do carbono elementar e carbono orgânico emitidos para a atmosfera (Tabela I.4). Por sua vez, a deposição seca, contribui com a remoção da restante percentagem de aerossol carbonoso $\leq 42\%$. O balanço final da presença de carbono elementar na atmosfera varia entre 0,14 e 0,32 Tg e de carbono orgânico varia entre 0,73 e 2,21 Tg (Tabela I.4).

1.3.4. Efeitos do Aerossol

Os aerossóis de origem antropogénica e biogénica apresentam efeitos potenciais na saúde e no clima. A verdadeira dimensão dos efeitos destes aerossóis ainda está longe de ser totalmente apurada e quantificada, em virtude de existirem diversas falhas no conhecimento sobre os níveis, a composição, as propriedades e processos do aerossol (Pöschl, 2005).

1.3.4.a. Efeitos do aerossol no clima

Os efeitos do aerossol no clima são geralmente classificados como directos ou indirectos, no que respeita às alterações radiativas no sistema climático. As alterações radiativas provocam mudanças relevantes nos fluxos de energia da radiação solar (máxima intensidade na gama da radiação visível) e da radiação terrestre (máxima intensidade na gama da radiação infra-vermelha), na atmosfera. Estas alterações são induzidas por alterações antropogénicas ou biogénicas na composição da atmosfera, na superfície terrestre ou actividade solar.

Enquanto as alterações radiativas de sinal negativo (dispersão e a reflexão da radiação solar por parte do aerossol e das nuvens) tendem a diminuir a temperatura da superfície terrestre, as alterações radiativas de sinal positivo (absorção de radiação terrestre por gases causadores de efeito de estufa e por nuvens) tendem a aumentá-la. Na Figura I.5 apresentam-se os efeitos directos e indirectos causados pelo aerossol no sistema climático. A resposta do sistema é corolário da interacção do aerossol com: a radiação solar e terrestre; as nuvens e a precipitação; a circulação geral da atmosfera e o ciclo hidrológico; e as fontes antropogénicas e biogénicas do aerossol e de gases à escala global e regional.

A uma escala menor cada uma das interacções evidenciadas na Figura I.5 engloba uma série de processos físico-químicos que dependem grandemente da composição atmosférica e das condições meteorológicas, não sendo facilmente quantificáveis

(Pöschl, 2005). Assim, a reacção e resposta do sistema climático a perturbações naturais ou antropogénicas, tais como emissões vulcânicas, emissões industriais e veiculares de aerossóis e gases com efeito de estufa, entre outros, apresentam grande incerteza. Em muitos casos, o sinal e os efeitos são desconhecidos, não sendo assim fácil de clarificar se a perturbação criada vai ser reequilibrada (Pöschl, 2005).

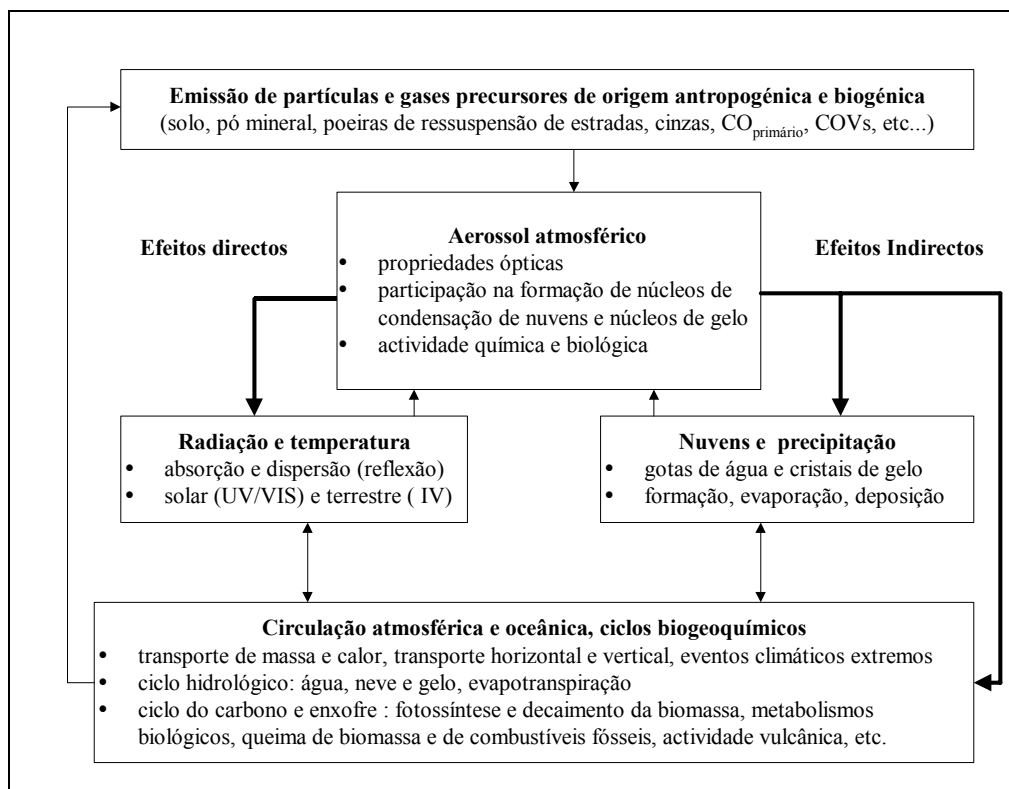


Figura I.5. Efeitos directos e indirectos no sistema climático do aerossol atmosférico (Pöschl, 2005).

Os efeitos directos incluem a absorção e dispersão de radiação por parte do aerossol. Os efeitos indirectos prendem-se com as modificações microfísicas e radiativas introduzidas pelo aerossol nas nuvens. Os efeitos indirectos incluem efeitos como o albedo das nuvens (partículas das nuvens, mais numerosas e de menor dimensão reflectem mais radiação solar), efeitos no tempo de vida das nuvens (partículas das nuvens de menor dimensão diminuem a eficiência da precipitação), efeitos termodinâmicos (gotas das nuvens de menores dimensões atrasam transformações em gelo), e efeitos de glaciação (mais núcleos de gelo provocam um aumento na eficiência da precipitação) (Haywood e Boucher, 2000; Pöschl, 2005).

Tradicionalmente, as estimativas dos efeitos directos e indirectos do aerossol são baseadas em modelos nos quais as alterações no balanço radiativo são resultantes da

comparação com um estado de inexistência ou abundância limitada de aerossol (e.g. era pré-industrial). Uma vez que a validação directa com medições de alterações ao balanço radiativo por parte do aerossol é basicamente impossível, a comunidade científica admite que a validação apenas poderá resultar com a combinação de dados resultantes da utilização de satélites e de simulações com modelos.

Até ao momento foram efectuadas algumas tentativas para estimar as alterações ao balanço radiativo desde a era pré-industrial (e.g. Boucher e Haywood, 2001; Schwartz, 2004). O balanço radiativo total resultante (gases com efeito de estufa, actividade solar, ozono, efeitos directos do aerossol e o efeito indirecto do aerossol - albedo) apresenta uma probabilidade de 75 a 97% de ser positivo. Estas estimativas não consideram todos os outros efeitos indirectos porque o conhecimento sobre eles é limitado (Lohmann e Feichter, 2005). Mesmo assim, podem ser estimadas gamas de probabilidade a partir de simulações inversas ou considerações termodinâmicas (e.g. Forest et al., 2002; Knutti et al., 2002; Anderson et al., 2003). Estes autores limitam nas suas estimativas a soma de todos os efeitos negativos do aerossol entre 0 e -2 W.m^{-2} . Uma vez que as estimativas com modelo geral de circulação apenas para o efeito indirecto albedo apresentam valores entre $-0,5$ e $-1,9 \text{ W.m}^{-2}$ (Lohmann e Feichter, 2005) então os restantes efeitos indirectos anulam-se uns aos outros ou o efeito do albedo é menor do que os modelos actualmente prevêem.

Os constituintes principais do aerossol carbonoso (CE, CO) influenciam o balanço radiativo directamente de formas distintas considerando quer a sua origem, quer a sua distribuição no aerossol (misturas internas – cada partícula contém uma combinação de diferentes espécies; externas – cada partícula contém uma espécie química distinta), como referem Haywood e Boucher (2000).

O carbono orgânico provoca, maioritariamente, a dispersão da radiação alterando o balanço radiativo negativamente, quer em misturas internas ou externas ou quer tenha origem na queima de combustíveis fósseis ou na queima de biomassa (Hobbs et al., 1997; Penner et al., 1998; Cooke et al., 1999; Grant et al., 1999). Os valores estimados para o efeito sobre a radiação por parte do carbono orgânico, nas diferentes circunstâncias estudadas variaram entre $-0,02 \text{ W.m}^{-2}$ e $-0,41 \text{ W.m}^{-2}$ (a $0,55 \mu\text{m}$). Enquanto o primeiro valor representa apenas a queima de combustíveis fósseis com mistura externa (Cooke et al., 1999), o segundo valor representa a queima de biomassa e de combustíveis fósseis, também com mistura externa (Hansen et al., 1998).

O carbono elementar absorve, principalmente, a radiação visível alterando o balanço radiativo positivamente com um coeficiente estimado de absorção mássica entre 7 e 12 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ a $0,55 \mu\text{m}$ (Reddy e Boucher, 2004), sendo estes valores influenciados pelo tipo de mistura e pela origem (Haywood e Boucher, 2000). Estimativas do efeito radiativo directo por parte do CE resultante da queima de combustíveis fósseis e/ ou de biomassa variam entre $0,20 \text{ W.m}^{-2}$ e $0,42 \text{ W.m}^{-2}$ considerando misturas internas ou externas, respectivamente (Haywood e Ramaswamy, 1998; Myhre et al., 1998; Penner et al., 1998).

Na Figura I.6 apresenta-se uma estimativa dos efeitos no balanço radiativo por parte das emissões de aerossol carbonoso, resultantes da queima de biomassa e de combustíveis fósseis. O aerossol carbonoso proveniente da queima de biomassa resulta, principalmente, na alteração do balanço radiativo negativamente e, maioritariamente, no hemisfério sul. Já o aerossol carbonoso proveniente da queima de combustíveis fósseis resulta, principalmente, numa alteração positiva e, na sua maioria, no hemisfério norte.

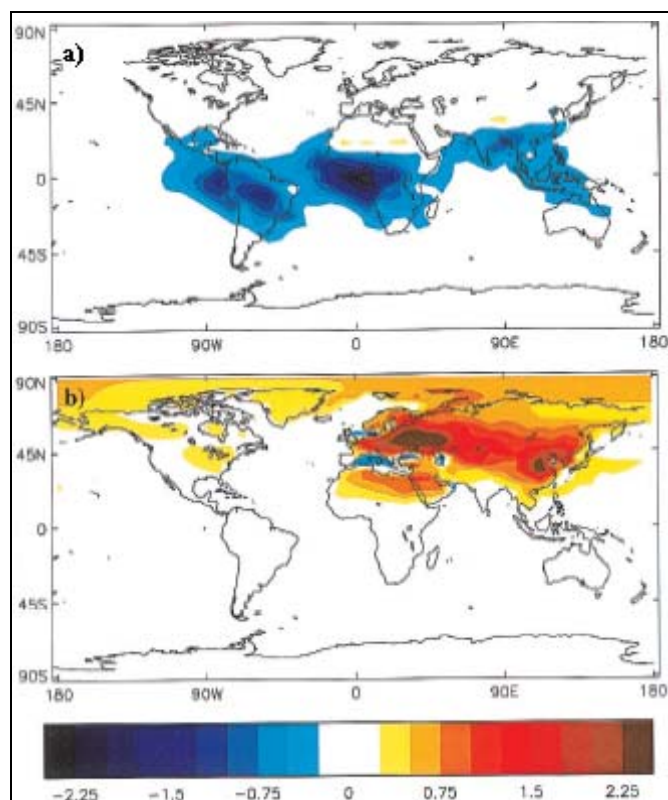


Figura I.6. Exemplos de alterações ao balanço radiativo (W.m^{-2}) devido ao efeito directo do aerossol carbonoso (a) da queima de biomassa e (b) queima de combustíveis fósseis (Adaptado de Haywood e Boucher, 2000).

Os estudos sobre efeitos indirectos causados pelo aerossol carbonoso são muito mais escassos do que os dos efeitos directos pelas razões indicadas acima (e.g. Penner et al., 1996; Lohmann et al., 2000). Para além dessas razões, o grau de incerteza destas estimativas é exponenciado pela escassez de elementos fundamentais como a absorção de radiação solar pelo carbono elementar existente nas nuvens ou os efeitos do aerossol secundário. Assim, enquanto Penner et al. (1996) apresentaram como valores de alteração ao balanço radiativo por parte dos efeitos indirectos entre -2,5 a -4,5 W.m⁻², Lohmann et al. (2000) apresentaram valores entre -1,3 e 0,9 W.m⁻² para misturas externas e internas de aerossol carbonoso, respectivamente.

Os estudos até aqui efectuados parecem indicar que os efeitos indirectos do aerossol (em termos médios globais) resultam no cancelamento de pelo menos metade do aquecimento provocado pelos gases de efeito de estufa com origem antropogénica (2,4 W.m⁻²). De qualquer forma é necessário ter em atenção que os efeitos indirectos apresentam variações geográficas relacionadas com a distribuição e altura das nuvens, a distribuição do aerossol, albedo da superfície e ângulo zénite solar.

1.3.4.b Efeitos do aerossol na saúde

O material particulado tem sido indicado como causador de efeitos adversos na saúde. A ênfase dada a este tema surgiu principalmente através dos estudos de Pope, Schwartz e Dockery (Pope, 1989; Schwartz e Dockery, 1992; Dockery et al., 1993; Dockery e Pope, 1997; Pope, 1998). Pope (1989), comparou registos hospitalares de diferentes anos, coincidentes com a laboração/ encerramento de uma indústria de aço nos Estados Unidos da América (estado do Utah) e verificou que níveis elevados de concentração de PM₁₀ coincidiam com aumentos na admissão de pacientes devido a sintomatologias relacionadas com o aparelho respiratório (e.g. pneumonia, bronquite, asma). Schwartz e Dockery (1992) verificaram que a variação do teor de partículas totais em suspensão se correlacionavam com o número de mortes diárias em Steubenville (E.U.A. Estado do Ohio) num período de onze anos. Dockery et al. (1993) demonstraram que o material particulado fino, ou um factor com este relacionado, contribuía para a elevada mortalidade que ocorria em seis cidades dos Estados Unidos da América. Mais recentemente, Dockery e Pope (1997) e Pope (1998), efectuaram uma revisão dos estudos epidemiológicos do material particulado atmosférico entre 1953-1996 e identificaram variações aproximadas dos efeitos estimados. Para um aumento de 10

$\mu\text{g.m}^{-3}$ para PM_{10} , verificaram um aumento de: 1,5 a 4,0% na mortalidade devido a problemas respiratórios; 0,5 a 2,0% na mortalidade devido a problemas cardiovasculares e 0,5 a 4,0% nas admissões nos hospitais devido a problemas respiratórios. Alguns estudos revelam também, que as partículas com diâmetros inferiores a $10\ \mu\text{m}$ (PM_{10}) estão associadas a resposta respiratória e as partículas com diâmetros inferiores a $2,5\ \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2,5}$) estão associadas a doenças cardio-vasculares (Putaud et. al., 2002; Wyzga, 2002). Outros demonstram ainda que um aumento da concentração mássica de $10\ \mu\text{g m}^{-3}$ para PM_{10} resulta num aumento de 0,5 a 1,5% na mortalidade prematura no caso de exposição temporária, e um aumento até 5% no caso de exposição crónica (Wilson e Spengler, 1996; Putaud et al., 2002).

A deposição de partículas super-micrométricas por impacção inercial e de partículas sub-micrométricas por difusão depende da velocidade do gás e do tempo de residência nas diferentes secções das vias respiratórias e dos pulmões. A maior parte das PM_{10} são depositadas no nariz e na garganta, enquanto que, aproximadamente 60% das $\text{PM}_{0,1}$ inaladas são depositadas nos pulmões (Lighty et al., 2000). A deposição de partículas com diferentes tamanhos aerodinâmicos depende de variáveis como a idade, a saúde e especialmente da respiração nasal vs. respiração oral (Lennon et al., 1998).

Lighty et al. (2000), baseando-se nos valores típicos de volume de ar respirado (entre 6 e mais de $12\ \text{m}^3.\text{dia}^{-1}$) calcularam que um aumento de $10\ \mu\text{g.m}^{-3}$ de $\text{PM}_{2,5}$ resultava num aumento entre 0,02 e 0,05 mg nas partículas depositadas nos pulmões, diariamente.

Outra aspecto relaciona-se com o número de partículas inaladas. Considerando valores típicos de ventilação, área de superfície pulmonar e tamanho das células epiteliais, uma área urbana com concentrações típicas de proximidade de auto-estrada $\sim 10^5$ partículas. cm^{-3} - resultam numa velocidade de deposição alveolar de aproximadamente 1 partícula, por célula, por dia. Assumindo uma concentração de $100\ \mu\text{g.m}^{-3}$ de PM_{10} com 40% da massa inferior a $2,5\ \mu\text{m}$, e 2% inferior a $0,1\ \mu\text{m}$ e uma deposição uniforme em todos os alvéolos, verifica-se que 1 em cada 1000 alvéolos apresenta uma partícula grosseira depositada por dia. Para além disso, os alvéolos podem estar expostos a várias centenas de partículas ultra-finas por dia (Lighty et al., 2000).

A associação de compostos orgânicos e inorgânicos ao carbono elementar pode ser causadora de propriedades irritantes, carcinogénicas e mutagénicas. Um estudo efectuado em material particulado, com segregação por tamanhos, em área urbana,

demonstrou que a actividade mutagénica aumenta com a diminuição do tamanho das partículas (Pagano et al., 1996), sendo consistente com a condensação de compostos orgânicos sobre o carbono elementar. Vários compostos isolados, tais como compostos aromáticos policíclicos, têm sido utilizados para aferir a toxicidade do aerossol. Muitos destes compostos aromáticos são possivelmente carcinogénicos e mutagénicos.

A combinação de múltiplas substâncias tóxicas tem, na maior parte dos casos, um efeito muito superior (sinérgico) do que a soma do efeito causado por cada substância, independentemente. Como exemplo, pode ser referida a combinação entre benzo[a]pireno e o carbono elementar. Esta combinação provocou, entre outros efeitos, a morte programada de células macrofágicas pulmonares, mas nem o carbono elementar nem o benzo[a]pireno têm este efeito isoladamente (Chin et al., 1998). Outros efeitos sinérgicos identificados envolvem partículas e poluentes na fase gasosa, como o ozono (O₃) (Elder et al., 2000).

Os efeitos causados por partículas inaladas são, portanto, tanto maiores quanto menores as dimensões da partícula, devido a diversos factores: partículas mais finas são depositadas preferencialmente nos pulmões; apresentam maior área superficial por unidade de massa, o que favorece a solubilização; e podem entrar mais facilmente nas células e, a partir daí serem transportadas dos pulmões para outros órgãos.

Uma vez que a célula interage com a superfície da partícula, o principal indicador dos efeitos biológicos poderá estar relacionado com as características químicas da sua superfície. Até ao momento, não existe uma indicação inequívoca sobre quais as características da matéria particulada (físicas ou químicas) que provocam os efeitos na saúde humana.

1.3.5. Caracterização da origem do aerossol orgânico

O carbono orgânico presente nos aerossóis é derivado em diferentes proporções de fontes biogénicas e antropogénicas, dependendo da região e da estação sazonal. Os aerossóis presentes em áreas rurais, remotas e oceânicas transportam, de forma importante, ceras de plantas vasculares e, em alguns casos, detritos resínicos de coníferas ou resíduos lipídicos de algas. Resíduos de petróleo são, usualmente, os principais constituintes da fracção lipofílica extraídos de aerossóis em áreas urbanas e áreas rurais, regionalmente poluídas (Simoneit, 1986).

As técnicas analíticas que têm vindo a ser usadas não permitem a identificação da maior parte da matéria orgânica existente no aerossol. A análise por cromatografia gasosa-espectrometria de massa (GC-MS) dos compostos extraíveis com solvente presentes na fracção orgânica do aerossol carbonoso é amplamente utilizada e evidencia pistas relevantes para aferir os impactos causados por acção do Homem e resultantes de biogénese na troposfera. No entanto, esta técnica permite apenas identificar uma fracção dos compostos extraídos (compostos de baixa e moderada massa molecular e cuja polaridade – com ou sem derivatização – permite a sua volatilização nas condições de análise).

Ao longo das últimas décadas, numerosos compostos (alcanos, aromáticos, aldeídos, cetonas, álcoois, ácidos, diterpenóides, triterpenóides e anidro-açúcares) têm sido identificados em estudos de emissão de diversas fontes e em amostras de material particulado atmosférico.

A caracterização de compostos orgânicos particulados resultantes de diferentes fontes incluem estudos sobre as emissões resultantes da queima de biomassa (e.g. Rogge et al., 1998; Simoneit et al., 2000; Fine et al., 2001; Schauer et al., 2001; Hays et al., 2002; Hedberg et al., 2002; Fine et al., 2002; Simoneit, 2002), da utilização de veículos (Rogge et al., 1993-b; Fraser et al., 1998; Fraser et al., 1999; Schauer et al., 1999-a; Schauer et al., 2002-a), da confecção de alimentos (Rogge et al., 1991; Nolte et al., 1999; Schauer et al., 1999-b; Schauer et al., 2002-b), da utilização de caldeiras industriais (Rogge et al., 1997-a), do desgaste de pneus e travões de veículos (Rogge et al., 1993-c), da vaporização de alcatrão durante a sua preparação e aplicação (Hildemann et al., 1991-a; Rogge et al., 1997-b), e da acção do vento no desprendimento/ ressuspensão de partículas existentes nas folhas das plantas, no solo e nas superfícies pavimentadas (Rogge et al., 1993-c; Rogge et al., 1993-d).

A caracterização de compostos orgânicos em amostras atmosféricas inclui estudos em áreas urbanas, áreas rurais e áreas remotas. O número de trabalhos publicados sobre caracterização dos compostos orgânicos existentes no aerossol carbonoso é bastante extenso, sendo a maior parte destes efectuados em área urbana. Mesmo assim, algumas das referências disponíveis sobre a caracterização do aerossol orgânico em áreas rurais e remotas incluem os trabalhos de Simoneit e Mazurek (1982), Mazurek e Simoneit (1984) Simoneit, (1986, 1989), Simoneit et al. (1988), Rogge et al. (1993-a), Dörr et al. (1996), Smith e Harrison (1996), Gogou et al. (1996, 1998), Schauer e Cass (2000),

Simoneit e Elias (2000), Alves et al. (2001), Pio et al. (2001-a, 2001-b), Brown et al. (2002), Nolte et al. (2002), Zheng et al. (2002), Fraser et al. (2003), Boy et al. (2004), Eiguren-Fernandez et al. (2004), Prevedouros et al. (2004-a), Sicre e Peltzer (2004), Simoneit et al. (2004).

A maior parte dos compostos pertencentes às diferentes famílias orgânicas identificadas no aerossol (alcanos, compostos aromáticos, aldeídos, cetonas, álcoois, ácidos) resultam de emissões das mais variadas fontes. Como exemplo, pode tomar-se os *n*-alcanos, os quais são emitidos por fontes antropogénicas ou biogénicas. Assim, nas emissões de veículos automóveis, os alcanos presentes no aerossol particulado resultam dos óleos de lubrificação e da queima incompleta de combustíveis fósseis (Rogge et al., 1993-a); os *n*-alcanos de origem biogénica são produzidos por queima de biomassa (Kadowaki, 1994), desagregação de ceras das plantas, suspensão de pólen, microrganismos (e.g. bactérias, fungos) e resíduos de insectos (Simoneit e Eglington, 1977).

Devido à multiplicidade das fontes contributivas para os diferentes compostos presentes no aerossol carbonoso, foi necessário desenvolver estratégias para quantificar as origens do aerossol. Uma dessas estratégias consistiu na procura de compostos orgânicos característicos de contribuições naturais ou antropogénicas. Estes compostos orgânicos, muitas vezes designados por marcadores moleculares, deveriam ser, idealmente, característicos de uma fonte específica, reagir lentamente na atmosfera, e não se transferirem para a fase gasosa durante o transporte (Cass, 1998).

Nas últimas décadas foram efectuados diversos estudos para identificação dos principais marcadores moleculares existentes no aerossol carbonoso (Abas et al., 1995; Abas et al., 2004-a,b; Cass, 1998; Elias et al., 1999; Fraser et al., 1999; Gogou et al., 1996, 1998; Hawthorne et al., 1988; Kavouras et al., 2001; Khalil e Rasmussen, 2003; Li e Kamens, 1993; Nolte et al., 2001, 2002; Oros e Simoneit, 1999; Oros e Simoneit, 2001-a,b; Santos et al., 2002; Schauer e Cass, 2000; Schauer et al., 1996; Sheesley et al., 2003; Simoneit, 1984, 1986, 1989, 1999, 2002; Simoneit e Elias, 2000, 2001; Simoneit e Mazurek, 1989; Simoneit et al., 1990, 1991, 1993, 1996, 1999, 2003; Standley e Simoneit, 1987, 1990, 1994; Zheng et al., 2002).

Estes estudos foram, primordialmente, efectuados em zonas afectadas por fontes significativas de poluentes orgânicos. Assim, os marcadores moleculares principalmente identificados estão relacionados com a queima de biomassa e de combustíveis fósseis.

Os marcadores moleculares, resultantes da síntese biológica em flora de elevado porte, (angiospérmicas e gimnospérmicas) consistem em homólogos alifáticos e cíclicos (terpenóides). Os compostos homólogos alifáticos originados principalmente pelas ceras vegetais incluem alguns homólogos, de *n*-alcanos (C_{27} , C_{29} , C_{31} , C_{33}), *n*-alcanóis e ácidos *n*-alcanóicos (as duas séries homólogas apresentam C_{24} , C_{26} , C_{28} e C_{30}), como dominantes. Os terpenóides, por sua vez, são produtos naturais e derivados destes por alterações oxidativas e redutivas.

As alterações dos terpenóides podem ocorrer durante o transporte na atmosfera ou por processos de transformação térmica (queima de biomassa). A alteração redutiva geralmente resulta em várias isomerizações de centros quirais no esqueleto do composto inicial e, em alguns casos, perda de carbono devido a descarboxilação e outras reacções. As alterações oxidativas ocorrem, principalmente, por aromatizações sucessivas que usualmente se iniciam a partir de um anel com grupo funcional (e.g. grupo OH) por desidratação, desidrogenação, rearranjos anelares ou abertura de anéis (Simoneit, 2005). Na Figura I.7 é apresentado um exemplo de alteração oxidativa e redutiva para ácidos resínicos (componentes comuns das espécies resinosas).

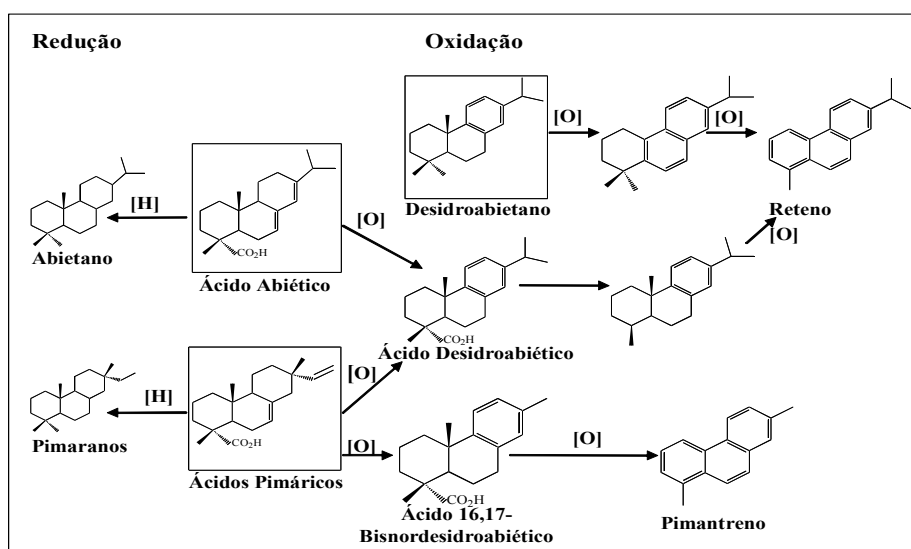


Figura I.7. Esquema de alteração de precursores diterpenóides para derivados saturados e aromáticos (produtos naturais estão no interior de um quadrado) (Simoneit, 2005).

Os anidro-açúcares são outra classe de compostos orgânicos utilizados como marcadores moleculares da queima de biomassa. Dentro desta classe, o levoglucosano apresenta-se como um composto de grande relevância. Este composto é um derivado da glucose, o qual é formado através da pirólise da celulose a temperaturas acima de 300°C (Figura I.8) (Shafizadeh, 1984). A obtenção de elevadas concentrações de levoglucosano em material particulado fino não é surpreendente, uma vez que a celulose é um polissacarídeo linear constituído, unicamente, por unidades de glucose e representa entre 40 a 50% do peso seco da madeira (Graham et al., 2002). Simoneit et al. (1999) referem uma gama de emissão deste composto, na queima de biomassa de 40 a 1200 mg.kg⁻¹, a qual é bastante superior à do benzo[a]pireno (0,1 a 3 mg.kg⁻¹).

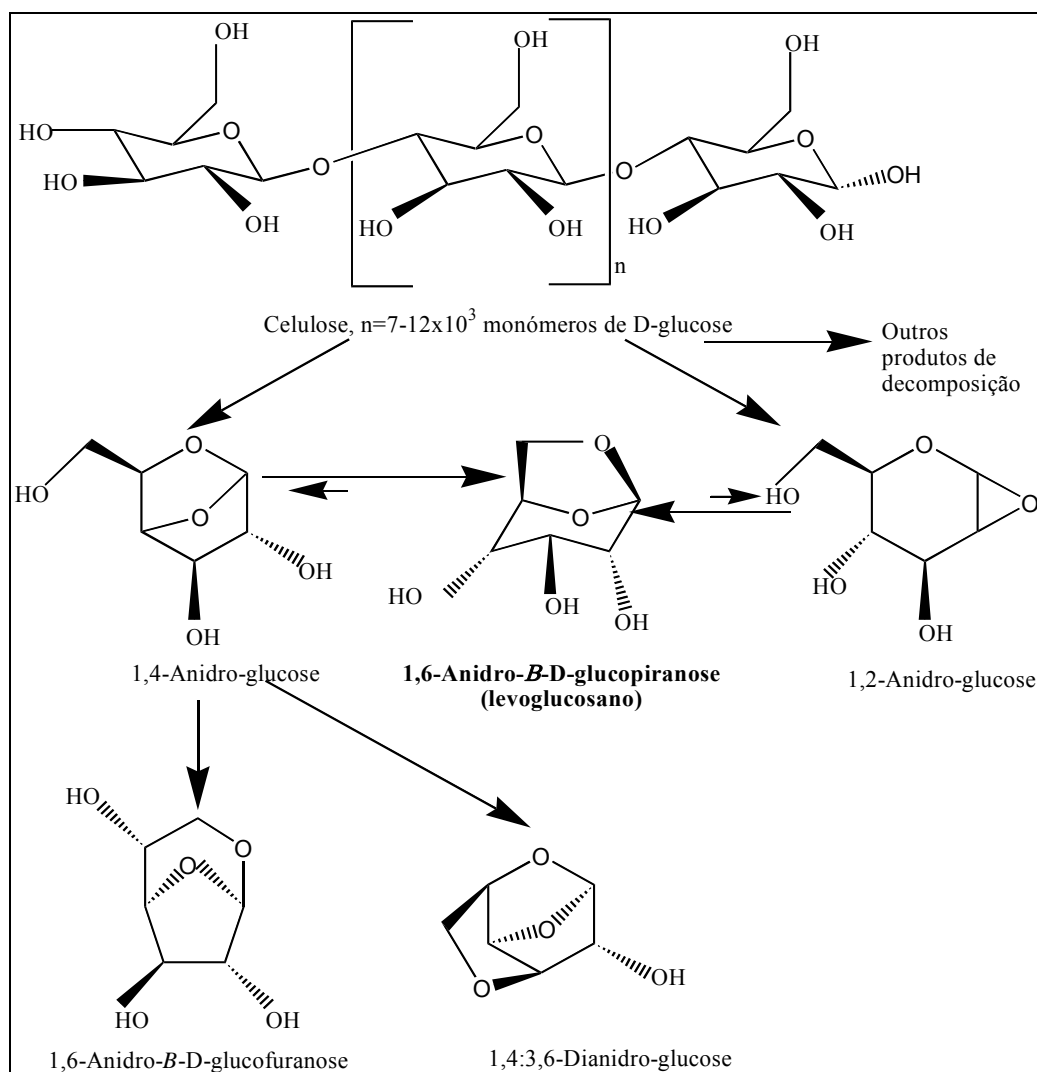


Figura I.8. Estruturas principais dos produtos resultantes da pirólise ($T > 300^{\circ}\text{C}$) da celulose (Simoneit et al., 1999).

Simoneit et al. (1999) e Simoneit e Elias (2001) referem que o levoglucosano é resistente à degradação atmosférica e não pode ser gerado por processos não combustíveis, como a hidrólise ou degradação microbiana. Simoneit et al (1999) salientam que Locker, verificou que o levoglucosano não apresenta decaimento a mais de 8 horas de exposição a condições ambientais e luz solar. Mesmo assim, em condições específicas, tais como numa gota de nuvem ácida, este composto é removido selectivamente por hidrólise (Fraser e Lakshmanan, 2000). Em face das elevadas concentrações e da sua estabilidade na atmosfera, o levoglucosano é considerado um excelente marcador molecular da queima de biomassa.

Outros compostos pertencentes à classe dos anidro-açúcares que são utilizados como marcadores da queima de biomassa incluem o galactosano e o manosano. A sua abundância é normalmente menor do que a do levoglucosano em material particulado, uma vez que a sua proveniência é distinta. Assim, enquanto o levoglucosano é originado pela degradação da glucose existente na celulose, o galactosano e o manosano são originados a partir de hemiceluloses existentes na vegetação. As hemiceluloses contribuem com cerca de 20 a 30% da massa seca da madeira e são heteropolissacarídeos formados na maioria dos casos por resíduos de glucose, manose, galactose, xilose, arabinose, ácido 4-*O*-metilglucurónico e ácido galacturónico (Graham et al., 2002).

A possível importância da foto-oxidação do isopreno na formação de aerossol orgânico secundário foi levantada pela identificação do 2-metiltreitol e do 2-metileritritol em área florestal (Claeys et al., 2004-a). O facto de estes compostos apresentarem um esqueleto de isopreno C₅, um valor estimado de pressão de vapor baixo ($< 1,6 \times 10^5$ torr), não ser conhecida a sua existência nas folhas de vegetação e ocorrerem como mistura de diastereoisómeros típicos de processos de formação não enzimáticos, sugere que estes compostos são de origem secundária (Gelencsér, 2004).

Experiências efectuadas em câmara de reacção demonstraram que os compostos acima referidos podem ser gerados através da irradiação de misturas de isopreno/ NO_x/ SO₂/ ar, e que o ácido sulfúrico tem um papel fundamental na sua formação (Edney et al., 2005). Noutros estudos, estes compostos e o ácido metilglicérico foram sintetizados em laboratório através da reacção com peróxido de hidrogénio (H₂O₂) e ácido sulfúrico (H₂SO₄) em soluções aquosas levando: (1) o isopreno a formar os dois compostos acima

referidos e; (2) os produtos de oxidação do isopreno - metacroleína e ácido metacrílico - a formar ácido metilglucérico (Claeys et al., 2004-b).

O ácido málico é considerado um produto de oxidação de ácidos dicarboxílicos, os quais são formados pela foto-oxidação de ácidos insaturados (Kawamura e Ikushima, 1993). Mesmo assim, existem muito provavelmente outras fontes para este ácido, incluindo a foto-oxidação de benzeno e COVs biogénicos. Hjorth et al. (2002) demonstraram através de experiências laboratoriais que o ácido málico pode ser produzido a partir do benzeno através da formação intermédia de fenol pela oxidação inicial com radical OH. Claeys et al. (2004-a) sugerem que o ácido málico é um produto final resultante da oxidação de COVs biogénicos emitidos pela vegetação. Kourtchev et al. (2005) referem que Brook et al. (2004) demonstraram que o ácido málico é um marcador de aerossol orgânico secundário em área urbana canadiana e que este se correlaciona com a acidez do aerossol.

A queima de combustíveis fósseis, por sua vez, apresenta, principalmente, como marcadores moleculares, compostos alifáticos isoprenóides do tipo fitano e pristano, bem como do tipo hopano e esterano. Na Tabela I.5 são apresentados alguns dos compostos orgânicos propostos para serem considerados marcadores moleculares, bem como as suas possíveis origens. Na Figura I.9 são apresentadas as estruturas químicas dos diferentes marcadores moleculares.

A segunda estratégia utilizada para identificar as fontes contributivas para o aerossol carbonoso, quando não existem compostos marcadores específicos está relacionada com a utilização de cálculos matemáticos (parâmetros geoquímicos). Os parâmetros geoquímicos recorrem à concentração de compostos das séries homólogas, de aromáticos policíclicos e de outros compostos identificados no aerossol para aferir contribuições biogénicas e antropogénicas. Este tipo de cálculos tem sido utilizado em extractos de aerossol de diferentes pontos do Planeta (e.g. Simoneit e Mazurek, 1982; Simoneit, 1989; Gogou et al., 1996; Alves et al., 2001; Brown et al., 2002; Boy et al., 2004).

Os parâmetros geoquímicos normalmente utilizados na análise do aerossol carbonoso são sucintamente descritos de seguida, e são apresentados conjuntamente com a aproximação utilizada para atribuição de fontes aos diferentes lípidos na Tabela I.6.

Tabela I.5. Marcadores moleculares propostos para identificação de diversas fontes.

Nome	Fonte Proposta	Referência	Fórmula Molecular
2-hidroxi-3-metoxi-Benzaldeído (Vanilina)	Queima de biomassa	Simoneit et al., 1993; Rogge et al., 1998; Brown et al., 2002	C ₈ H ₈ O ₃
Ácido Vanílico	Decomposição da lenhina (coníferas)	Simoneit et al., 2000; Oros e Simoneit, 2001-b	C ₈ H ₈ O ₄
1-metil-7-(1-metiletil)-Fenantreno, (Reteno)	Queima de biomassa (coníferas)	Ramdahl, 1983; Rogge et al., 1998; Oros e Simoneit, 2001-b	C ₁₈ H ₁₈
Campesterol	Queima de biomassa (<i>Poaceae</i>); ceras vegetais	Simoneit et al., 1991; Oros e Simoneit, 1999; Simoneit, 2002	C ₂₈ H ₄₈ O
β-Sitosterol	Queima de biomassa; ceras vegetais		C ₂₉ H ₅₀ O
Colesterol	Queima de biomassa; confecção de carne	Nolte et al., 1999, 2001; Brown et al., 2002	C ₂₇ H ₄₆ O
Estigmasterol	Queima de biomassa; ceras vegetais	Simoneit et al., 1991; Oros e Simoneit., 1999; Simoneit, 2002	C ₂₉ H ₄₈ O
Ácido 7-oxodesidroabiético	Queima de biomassa (coníferas) Emitidos directamente; queima de biomassa (coníferas)	Simoneit et al., 1993, 1999; Standley e Simoneit, 1994; Rogge et al., 1998; Oros e Simoneit, 1999; Simoneit, 2002	C ₂₀ H ₂₆ O ₃
Ácido Desidroabiético			C ₂₀ H ₂₈ O ₂
Ácido Pimárico			C ₂₀ H ₃₀ O ₂
Ácido Isopimarico			C ₂₀ H ₃₀ O ₂
Ácido Sandaracopimarico			C ₂₀ H ₃₀ O ₂
6,10,14 -Trimetilpentadecan-2-ona	Produto de degradação do fitol presente na clorofila	Simoneit et al., 1988; Gogou et al., 1996; Alves et al., 2001; Pio et al., 2001-a,b; Brown et al., 2002	C ₁₈ H ₃₆ O

Pristano			$C_{19}H_{40}$
Fitano	Queima de combustíveis fósseis	Simoneit, 1984; Simoneit et al., 1988; Abas e Simoneit, 1996; Zheng et al., 1997	$C_{20}H_{42}$
Esteranos			---
Hopanos			---
Ácido 9-Octadecenóico (Ácido oleico)	Fontes microbiológicas; emissões vegetais; confecção de carne; emissões marinhas	Rogge et al., 1991; Simoneit et al., 1991; 2004; Abas e Simoneit, 1996; Oros e Simoneit, 1999; Brown et al., 2002;	$C_{18}H_{34}O_2$
Ácido 9,12-Octadecadienóico (Ácido linoleico)			$C_{18}H_{32}O_2$
Ácido Hexadecenóico (Ácido palmitoleico)			$C_{18}H_{30}O_2$
Ácido Hexadecanóico (Ácido palmítico)	Confecção de carne; emissões vegetais	Rogge et al., 1991	$C_{16}H_{32}O_2$
Ácido Octadecanóico (Ácido esteárico)			$C_{18}H_{36}O_2$
1,6-Anidro- β -D-glucopiranosose (Levoglucosano)	Queima de biomassa	Simoneit et al., 1999; Fraser e Lakshmanan, 2000; Simoneit et al., 2002	$C_6H_{10}O_5$

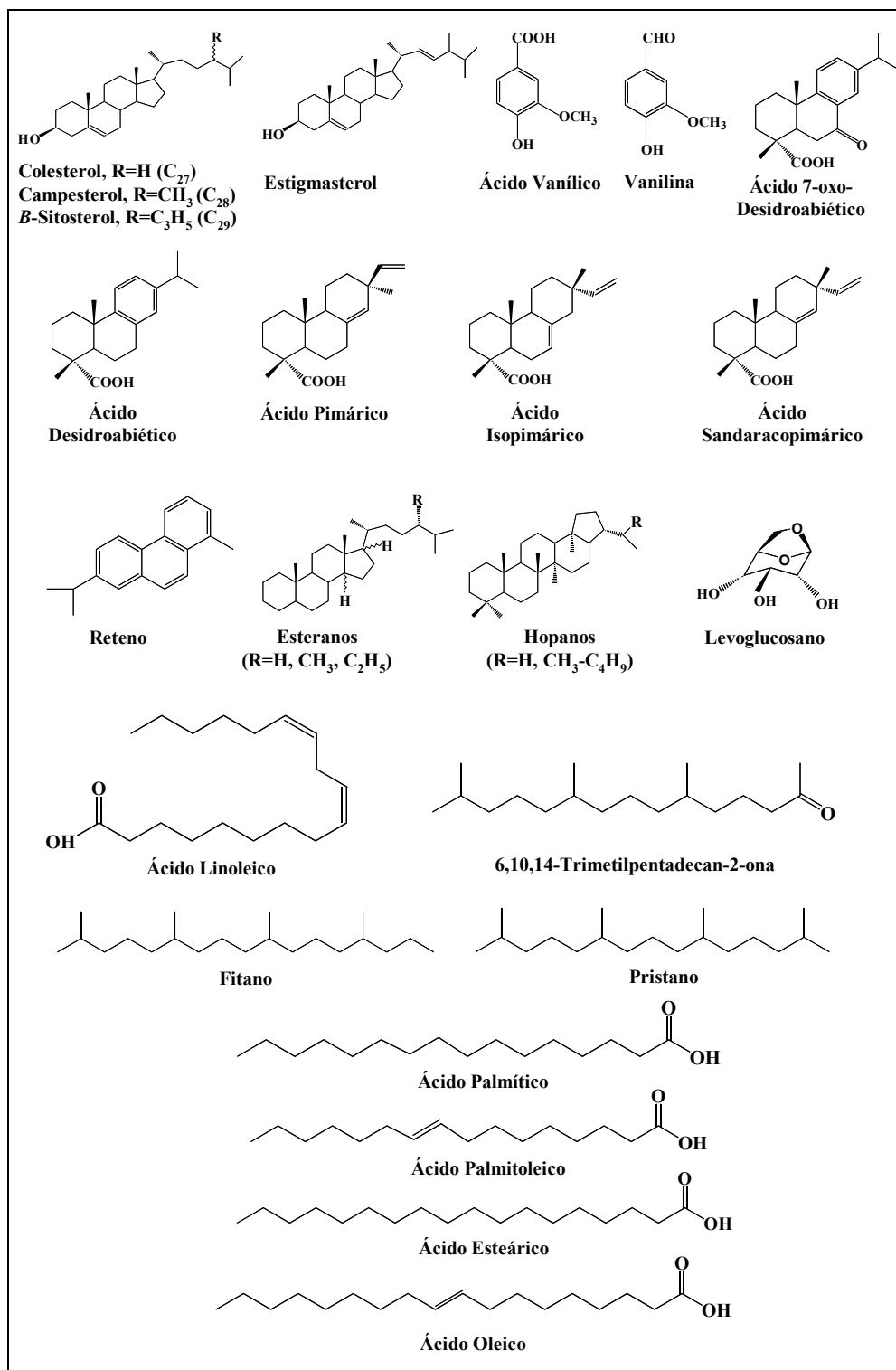


Figura I.9. Estruturas químicas de alguns dos compostos propostos como marcadores moleculares.

Estes parâmetros incluem o índice de preferência de carbono – “Carbon Preference Index” – (CPI), a proporção dos componentes cromatograficamente não resolvidos sobre os

resolvidos (identificados) (U:R), o composto linear de maior concentração (C_{\max}), bem como outros cálculos de razões envolvendo alcanos, aromáticos policíclicos, álcoois e ácidos (Simoneit, 1984; Simoneit, 1989; Gogou et al., 1996; Fang et al., 1999; Alves et al., 2001; Brown et al., 2002; Yunker et al., 2002).

O CPI é uma medição de compostos orgânicos sintetizados biologicamente pelas plantas e emitidos directamente para a atmosfera. Enquanto os alcanos alifáticos de origem biogénica apresentam exclusivamente compostos com número ímpar de carbonos num determinado intervalo, ácidos alcanóicos e álcoois alifáticos apresentam uma distribuição predominante para homólogos pares relativamente a ímpares. Estas distribuições resultam do percurso biossintético, no qual ácidos alcanóicos precursores são sintetizados. Modificações na estrutura dos ácidos alcanóicos (com número par de átomos de carbono) por descarboxilação β e posterior redução, ou por redução parcial do grupo funcional carbonilo, resultam em alcanos e álcoois alifáticos com número ímpar e par, respectivamente (Simoneit, 1989).

A mistura complexa não resolvida – “Unresolved Complex Mixture” (UCM=U) inclui hidrocarbonetos ramificados e cíclicos que não são separados e identificados pelas técnicas cromatográficas normalmente utilizadas (Simoneit, 1984). A razão U:R é utilizada maioritariamente para determinar a proporção das contribuições com origem do petróleo no aerossol, visto estar demonstrado que estas fontes dão origem a material orgânico formado por alcanos ramificados que não são resolvidos pela análise cromatográfica (Simoneit e Mazurek, 1982; Simoneit, 1989).

O C_{\max} é outro parâmetro utilizado para comprovar a incorporação relativa de material orgânico biogénico (Mazurek e Simoneit, 1984; Abas e Simoneit, 1996). É comum identificar em amostras de aerossol máximos de concentração de alcanos alifáticos para os homólogos 27, 29 ou 31 carbonos, indicando uma abundância considerável de lípidos provenientes de ceras epicuticulares de plantas de elevado porte (Mazurek e Simoneit, 1984). O máximo de concentração em homólogos com cadeias de carbono menores indica incorporação no aerossol de alcanos alifáticos de origem microbiológica ou petrolífera (Mazurek e Simoneit, 1984). Para os álcoois alifáticos e ácidos alcanóicos o C_{\max} com 24, ou mais carbonos, é indicativo de uma contribuição considerável de ceras epicuticulares de plantas de elevado porte (Mazurek e Simoneit, 1984). Por outro lado, se o C_{\max} for

registado para homólogos de cadeia menor (abaixo de C₂₀) é possivelmente atribuído a fontes microbiológicas (Simoneit, 1986).

A proporção de ceras vegetais resultantes de *n*-alcanos presentes no aerossol orgânico pode ser estimada quantitativamente – “Wax *n*-alkanes”- WNA (Simoneit et al., 1991; Gogou et al., 1996). As concentrações de WNA são calculadas pela subtracção a cada homólogo ímpar dos valores médios dos homólogos pares que o ladeiam, de acordo com a fórmula apresentada na Tabela I.6 (os valores negativos foram considerados como zero). Neste estudo o WNA foi adaptado para *n*-alcanóis (WNAL) e para ácidos alcanóicos (WNAC) (subtracção a cada homólogo par dos valores médios dos homólogos ímpares que o ladeiam).

A razão entre a soma dos 9 compostos aromáticos policíclicos relacionados com a combustão (CPAHS) e todos os compostos aromáticos policíclicos analisados - “Total Polycyclic Aromatic Hydrocarbons” - (TPAHS) tem sido utilizada como valor característico de compostos aromáticos produzidos por combustão. A razão BeP/(BeP+BaP) é usada para avaliar o tempo de residência dos compostos aromáticos na atmosfera. As razões MP/P, Fl/(Fl+Py), Ba/(Ba+CT) e IP/(BgP+IP) são utilizadas para atribuição de fontes (Gogou et al., 1996) (Tabela I.6).

Uma vez que o benzo[a]pireno é facilmente decomposto na atmosfera pela luz e por oxidantes, Cecinato (1997) introduziu um índice (BaPe) para melhor parameterizar a carcinogénese do aerossol com base num maior número de PAHs. O cálculo deste índice é efectuado com base na seguinte equação:

$$BaPe = Ba \times 0,06 + BF \times 0,07 + BaP + DBA \times 0,6 + IP \times 0,08 \quad \text{Equação I.4,}$$

em que Ba corresponde a benzo[a]antraceno, BF à soma dos benzo[fluor]anthenos, BaP corresponde a benzo[a]pireno, DBA corresponde a dibenzo[a,h]antraceno e IP corresponde ao indeno[1,2,3-cd]pireno. Resultados acima de 1 ng.m⁻³ revelam a exposição a riscos carcinogénicos significativos.

As razões entre ácidos específicos têm sido utilizadas por diversos autores (Brown et al., 2002; Rogge et al., 2006) para aferir a reconciliação de fontes e a decomposição relativa do aerossol. Entre estas, são de destacar a razão entre a concentração ácido C₁₈ e ácido C₁₆ (reconciliação de fontes) e a razão entre a concentração de ácido C₁₈ saturado (C_{18:0}) e C₁₈ mono-insaturado (C_{18:1}) (decomposição do aerossol na atmosfera). Esta segunda razão

baseia-se no facto de $C_{18:1}$ se degradar muito mais rapidamente por oxidação atmosférica do que $C_{18:0}$.

Tabela I.6. Parâmetros geoquímicos e correlação de compostos orgânicos com as fontes contributivas.

Parâmetros Geoquímicos		Informação Relevante
CPI(<i>n</i> -Alcanos)	$\Sigma C_{13}-C_{35} / \Sigma C_{12}-C_{34}$	Valores acima de 3 indicam que os compostos homólogos têm principalmente origem biogénica; Valores próximos de 1 indicam a origem dos compostos homólogos principalmente na queima incompleta de combustíveis fósseis.
CPI (<i>n</i> -Alcanóis, Ácidos <i>n</i> -Alcanóicos)	$\Sigma C_{12}-C_{34} / \Sigma C_{13}-C_{35}$	-----
C _{max} .	Composto com maior concentração na série homóloga.	-----
U:R	U – Mistura Complexa não Resolvida R - Compostos Identificados e Quantificados (<i>n</i> -Alcanos)	Valores acima de 2 reflectem uma contaminação significativa por produtos petrolíferos.
WC _n (WNA; WNAL; WNAC)	$C_n - 0.5[(C_{n+1}) + (C_{n-1})]$	A concentração do composto homólogo (C _n) atribuível a ceras vegetais é calculada pela subtracção da média dos compostos homólogos que o ladeiam (C _{n+1} , C _{n-1}) e assumindo que os valores negativos de WC _n são considerados como nulos.
Pr/Ph	Pr - Pristano; Ph - Fitano	Valores muito superiores à unidade correspondem a hidrocarbonetos biogénicos
CPAHS/ TPAHS	CPAHS – soma da concentração dos nove compostos aromáticos policíclicos não alquilados (Fluoranteno, Pirene, Benzo[a]antraceno, Criseno, Benzo[fluorantenos, Benzo[a]pireno, Benzo[e]pireno, Indeno[c,d]pireno, Benzo[g,h,i]perileno). TPAHS – Todos os compostos aromáticos policíclicos medidos.	Valores abaixo de 0,50 indicam fontes petrogénicas (volatilização de combustíveis fósseis); Valores acima de 0,50 indicam fontes pirogénicas (combustão).
MP/P	MP - Metil Fenantrenos; P -Fenantreno	Valores entre 1 e 8 são característicos de fontes móveis ou combustão incompleta de combustíveis fósseis; Valores abaixo de 1 indicam emissões de fontes de combustão estacionárias onde o combustível é queimado a elevadas temperaturas.
BA/ (BA+CT)	BA -Benzo[a]antraceno; CT - Criseno, trifenileno	Valores abaixo de 0,20 indicam fontes petrogénicas; Valores entre 0,20 e 0,35 indicam a existência de fontes petrogénicas ou combustão; Valores acima de 0,35 indicam a presença de combustão significativa.
BeP/ (BeP+BaP)	BeP - Benzo[e]pireno BaP - Benzo[a]pireno	Em áreas urbanas a proporção dos compostos é similar resultando em razões próximas de 0,50.

FI/ (FI+Py)	FI- Fluoranteno Py- Pireno	Valores entre 0,40 e 0,50 indicam a existência de combustão veicular e de queima de petróleo; Valores acima de 0,50 indicam a combustão de vegetação rasteira, madeira ou carvão.
IP/ (IP+BgP)	IP- Indeno[1,2,3-cd]pireno BgP- Benzo[g,h,i]perileno	Valores abaixo de 0,20 correspondem à existência de petróleo; Valores entre 0,20 e 0,50 representam combustíveis veiculares e combustão de crude; Valores acima de 0,50 indicam combustão de vegetação rasteira, madeira e carvão.
Ácido C _{18:0} /Ácido C _{18:1}	Ácido C_{18:0} – ácido octadecanóico (esteárico) Ácido C_{18:1} – ácido oleico	Quanto maior a razão mais decomposição sofreu o aerossol.
Ácido C _{18:0} /Ácido C _{16:0}	Ácido C_{16:0} – ácido hexadecanóico (palmitico)	Valores abaixo de 0,5 foram medidos na queima de material foliar, madeira e exaustão automóvel.

Correlação de Compostos Orgânicos com Fontes Contributivas

Ceras vegetais	Soma das concentrações de <i>n</i> -alcanos C ₂₃ -C ₂₅ com CPI> 2; ácidos <i>n</i> -alcanóicos C ₂₂ – C ₃₄ ; <i>n</i> -alcanóis C ₂₂ – C ₃₄ ; <i>n</i> -alcanonas e <i>n</i> -alcanóis C ₂₂ - C ₃₅ ; ésteres cerosos e fitoesteróis.
Resíduos de petróleo e outros componentes termicamente maturados.	Soma das concentrações de <i>n</i> -alcanos, C ₁₀ – C ₃₅ com CPI<2; ácidos <i>n</i> -alcanóicos C ₁₀ – C ₁₈ com CPI<1,5; UCM com C _{max} = >C ₂₄ ; hidrocarbonetos isoprenóides e triterpenóides; alquilciclohexanos; <i>n</i> -alcanonas e <i>n</i> -alcanóis com CPI<1,5.
Compostos pirogênicos	Soma da concentração de compostos aromáticos policíclicos (naftaleno, antraceno, fenantreno e todos os compostos aromáticos com iões moleculares a m/z 202, 228, 252, 278 e 300).
Componentes microbiológicos	Soma das concentrações da UCM com C _{max} = C ₁₉₋₂₀ ; ácidos <i>n</i> -alcanóicos C ₁₀ - C ₁₈ com CPI>2; <i>n</i> -alcanóis C ₁₂ -C ₂₀ ; <i>n</i> -cetonas, C ₁₅ - C ₂₁ .

Adaptado de Rogge et al., 2006; Brown et al., 2002; Yunker et al., 2002; Gogou et al., 1996; Mazurek e Cass, 1989; Simoneit, 1986, 1989; Simoneit et al., 1991, 1988.

Outra estratégia de caracterização da origem do aerossol orgânico envolve a utilização das concentrações de carbono medidas com método termo-óptico. O carbono elementar pode ser utilizado como marcador de carbono orgânico primário em virtude destas duas fracções de aerossol carbonoso serem, maioritariamente, emitidas pelas mesmas fontes primárias (Turpin e Huntzicker, 1991; Turpin e Huntzicker, 1995; Strader et al., 1999). A origem de partículas carbonosas pode também ser estimada, qualitativamente, com base na relação entre as concentrações de carbono orgânico e carbono elementar (Turpin e Huntzicker, 1995). A utilização de razões envolvendo carbono orgânico e carbono elementar ou envolvendo carbono elementar e carbono total têm também sido utilizadas para estudar emissões e características de transformação do aerossol carbonoso (Kim et al., 2000-a; Cao et al., 2003).

1.4. ÂMBITO DO ESTUDO DESENVOLVIDO

Actualmente, ainda existem inúmeras incertezas na estimativa dos efeitos directos e indirectos do aerossol no clima. Isto ocorre, muito possivelmente, devido à distribuição heterogénea do aerossol, requerendo numerosas investigações no tempo e no espaço para servirem de base a modelos climáticos.

Para fracções do aerossol inorgânico como o sulfato, os mecanismos de produção, as propriedades termodinâmicas e ópticas estão, relativamente, bem identificadas. Para este composto estão disponíveis diversos estudos, os quais têm auxiliado na redução das incertezas remanescentes nos esquemas de reacção química e inventários de emissão de SO₂.

Actualmente, é reconhecido pela comunidade científica que os compostos orgânicos contribuem, significativamente, para a massa do aerossol atmosférico e, como consequência, para os efeitos do aerossol no ambiente. Em contraste com o sulfato, existem mais incertezas relativamente ao modo como os compostos orgânicos influenciam o clima.

Muito embora se reconheça que o aerossol carbonoso é uma fracção importante da fracção inalável do material particulado, existe ainda uma incerteza elevada sobre a contribuição relativa de fontes primárias ou secundárias, biogénicas ou antropogénicas, devido a limitações técnicas, complexidade dos fenómenos envolvidos e à quantidade de compostos presentes.

A maior parte das investigações têm sido efectuadas em áreas urbanas onde o tráfego automóvel representa uma fonte importante de poluição ou na caracterização de amostras de aerossol afectadas significativamente pela queima de biomassa. Por outro lado, poucos estudos se dedicaram a investigar o aerossol carbonoso em áreas rurais e remotas Europeias e a maior parte destes foi efectuado em espaços temporais limitados. Até ao momento, estas limitações e dificuldades têm afectado, como exemplo, a definição dos efeitos concretos no balanço radiativo.

Nesta conjectura surgiu o projecto Europeu “CARBOSOL” (EVK 2-2001-00067), com o objectivo global de avaliar o impacto dos aerossóis no presente e as suas transformações no passado, no que respeita a alterações de concentração mássica, composição e efeitos climáticos, sobre a Europa. Assim, no âmbito deste projecto seria necessário adquirir conhecimentos suplementares sobre o aerossol carbonoso. Para isso, foram utilizados os seguintes objectivos sectoriais: a) documentar a composição espacial actual do aerossol no ar e na deposição húmida sobre a Europa; b) extrair a tendência constitutiva do material carbonoso em núcleos de gelo em glaciares alpinos e c) reconstruir a evolução passada da emissão, concentração e efeitos nas alterações climáticas do aerossol à escala europeia.

Com o primeiro objectivo, pretendeu-se caracterizar a fracção particulada em áreas rurais e remotas da Europa. Essa caracterização implicaria a avaliação do balanço mássico (partição de compostos orgânicos/ inorgânicos, CE/ CO, carbono orgânico solúvel em água/ carbono orgânico insolúvel em água), da distribuição por tamanhos e da distribuição espacial, do aerossol. Pretendeu-se também investigar as principais fontes nos locais seleccionados com base na selecção de marcadores orgânicos moleculares para identificar fontes naturais (e.g. vegetação com a celulose; queima de biomassa com levoglucosano; emissões biogénicas secundárias com terpenóides) e diferenciar fontes de combustão antropogénicas (fóssil) e naturais (biomassa) com análises de ^{14}C .

Com o segundo objectivo, pretendeu-se reconstruir as alterações da carga dos constituintes do aerossol com relevância para o clima (CE, CO e sulfato) desde a era pré-industrial até ao presente através da análise de núcleos de glaciário.

Para alcançar o terceiro objectivo, pretendeu-se acoplar modelos matemáticos de circulação regional a modelos de transferência radiativa e a utilização de inventários disponíveis.

O trabalho desenvolvido no Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro e aqui apresentado, insere-se no primeiro objectivo do projecto “CARBOSOL”. Neste trabalho é dada especial relevância às actividades e diligências efectuadas para determinar as variações da concentração mássica de material particulado (locais de amostragem portugueses), às variações da concentração de aerossol carbonoso (CE e CO) com base no método termo-óptico, bem como às variações das concentrações das diferentes famílias de compostos orgânicos identificadas com base em extracção/fraccionamento com solventes orgânicos e subsequente análise por GC-MS. Para que a análise seja efectiva e clara, sempre que necessário são utilizados os resultados obtidos pelos diferentes grupos de investigação participantes no “CARBOSOL”.

II) PARTE EXPERIMENTAL

2.1. LOCAIS DE AMOSTRAGEM

O projecto “CARBOSOL” envolveu campanhas de amostragem durante um período de dois anos, com início em Julho de 2002, em seis locais do espaço Europeu. Os locais escolhidos apresentam condições diversas envolvendo atmosferas remotas oceânicas, atmosferas remotas montanhosas e atmosferas rurais. A escolha de áreas menos influenciadas pelas actividades antropogénicas prende-se com o facto de ser possível efectuar uma melhor estimativa dos efeitos globais provocados pelo aerossol carbonoso, em atmosferas rurais ou de fundo, do que em atmosferas urbanas (Krivácsy et al., 2001). Na Tabela II.1 e na Figura II.1 são apresentadas informações relevantes sobre os locais de amostragem. A partir daqui será utilizada a abreviatura atribuída a cada local, apresentada na Tabela II.1.

Tabela II.1. Características dos locais de amostragem afectos ao projecto “CARBOSOL”.

Local/ País	Abreviatura	Altitude acima do mar (m)	Coordenadas	Características principais
Açores, Ilha Terceira, Portugal	AZO	50	38°41’N, 27°21’W	Condições oceânicas
Aveiro, Moitinhos, Portugal	AVE	40	40°35’N, 8°39’W	Costa atlântica, rural
Puy de Dôme, França	PDD	1450	45°46’N, 2°57’E	Área rural montanhosa
Schauinsland, Alemanha	SIL	1205	47°55’N, 07° 54’E	Área florestal montanhosa
Sonnblick, Áustria	SOB	3106	47°03’N, 12°58’E	Pico montanhoso na parte central dos Alpes
K-Puszt, Hungria	KPZ	136	46°58’N; 19°33’E	Pradaria rodeada por floresta

O posto de amostragem implementado nos Açores encontra-se na parte oeste da ilha Terceira (60.000 habitantes), em Santa Bárbara. O local escolhido está distante das principais vias rodoviárias (1,5 km da estrada principal que atravessa a localidade de Santa Bárbara) e de áreas urbanas (a residência mais próxima encontra-se a 1 km a noroeste do local de amostragem e Angra do Heroísmo situa-se 15 km a este). AZO está rodeado por campos utilizados para agricultura (horticultura) e pecuária (pasto de gado). Em alguns períodos do ano, durante a rotação de culturas ocorrem emissões resultantes de pequenos fogos devido à queima de resíduos agrícolas.

O posto de amostragem implementado na zona centro de Portugal continental, localiza-se a 10 km a este do Oceano Atlântico e a aproximadamente 6 km a sul de Aveiro (69.500 habitantes), numa zona rural densamente povoada. AVE encontra-se a 60 m da via rodoviária principal da aldeia dos Moitinhos e está rodeado por campos agrícolas (maioritariamente utilizados na produção de milho e de hortícolas), zonas florestadas (pinheiros e eucaliptos) e algumas habitações.

O posto de amostragem Puy de Dôme (PDD) localiza-se na parte central de França, na região de Auvergne. Esta região é caracterizada por intensa actividade agrícola (produção cerealífera), silvícola (plantas resinosas) e pecuária. Durante o Inverno, o posto de amostragem francês encontra-se, sistematicamente, acima da camada limite atmosférica.

O posto de amostragem Schauinsland (SIL) localiza-se na Floresta Negra a 12 km a este da cidade de Freiburg (206.000 habitantes) e a 1000 m acima da parte superior do vale do Reno. Muito embora o posto de amostragem esteja acima da camada de inversão superficial, durante o dia, particularmente no Verão, podem ocorrer contaminações provenientes deste vale. O local de amostragem está rodeado por zonas com plantas de elevado porte (maioritariamente resinosas, aproximadamente 50%), plantas rasteiras (40%) e campos agrícolas (10%).

O posto de amostragem Sonnblick (SOB) situa-se nos Alpes, no parque natural Hohe Tauern. O local de amostragem é rodeado por campos de glaciário extensos e encontra-se, sistematicamente, acima da camada limite atmosférica. Não existem fontes locais significativas.

O posto de amostragem (K-Puszt) KPZ está situado na grande planície húngara, encontrando-se relativamente distante de fontes antropogénicas (60 km sudeste de Budapeste – 1.9 milhões de habitantes), estando a cidade mais próxima a cerca de 15 km

sudeste do posto de amostragem (Kecskemét 110.000 habitantes). O local de amostragem é rodeado por áreas com plantas de elevado porte (maioritariamente resinosas) e plantas rasteiras.







<p>a) AZO</p>  <p>Universidade dos Açores – Departamento de Ciências Agrárias.</p>	<p>b) AVE</p>  <p>Universidade de Aveiro – Departamento de Ambiente e Ordenamento.</p>	<p>c) PDD</p>  <p>“Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l’Environnement”.</p>
<p>d) SIL</p>  <p>“Ruprecht- Karls- Universitaet Heidelberg”.</p>	<p>e) SOB</p>  <p>“Vienna University of Technology – Institute for Analytical Chemistry”.</p>	<p>f) KPZ</p>  <p>“University of Veszprém – Air Chemistry group of the Hungarian Academy of Sciences”.</p>

Figura II.1. Instituições responsáveis e panorama dos locais de amostragem.

2.2. EQUIPAMENTO UTILIZADO

A amostragem efectuada em AVE ficou a cargo do Departamento de Ambiente e Ordenamento (DAO) da Universidade de Aveiro (UA). Assim, de seguida, são abordados aspectos relevantes sobre os equipamentos utilizados neste local. De referir que todos os intervenientes neste projecto ficaram encarregues, no mínimo, de efectuarem amostragens de material particulado atmosférico. Na Tabela II.A no Apêndice II-1 são apresentadas algumas considerações sobre os sistemas de amostragem de elevado caudal para colheita de material particulado, utilizados nos diferentes locais.

2.2.1. Amostragem

2.2.1.a. Amostrador de elevado caudal

A colheita de partículas atmosféricas decorreu em todos os locais de amostragem em períodos semanais, para que fosse possível evitar a existência de problemas relacionados com os limites de detecção das diferentes técnicas de análise utilizadas.

A amostragem de partículas foi efectuada com recurso a um amostrador de elevado caudal e a sistemas de limitação do tamanho de partículas recolhidas (Figura II.2). O amostrador de elevado caudal é uma unidade compacta que inclui uma estrutura metálica de sustentação e protecção, um dispositivo de sucção, um controlador de caudal e um porta-filtros. O princípio de funcionamento do amostrador de elevado caudal baseia-se na sucção de ar, através de passagens com diferentes tamanhos e na presença de filtros, a um determinado caudal (AVE - $1,13 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$). As partículas com dimensões inferiores ao tamanho das diferentes passagens são retidas nos filtros subsequentes (Lodge, 1989).

Ao longo do tempo, os avanços na investigação nesta área têm fornecido, associados a amostradores de elevado caudal, sistemas que limitam o tamanho das partículas colhidas. Exemplo disso, são os impactores em cascata e as cabeças de pré-selecção. Com a utilização destes sistemas, as partículas são distribuídas de acordo com o seu tamanho aerodinâmico. Este determina a trajectória da partícula numa corrente gasosa, uma vez que toma em consideração os três principais factores de aerodinâmica – tamanho, forma e densidade mássica (Sierra Instruments). A medida utilizada por estes equipamentos é o diâmetro aerodinâmico equivalente. Este é definido como o tamanho de uma partícula esférica com densidade mássica unitária (1 g.cm^{-3}) que apresenta a mesma velocidade de deposição que as partículas amostradas (Marple et al., 1993).

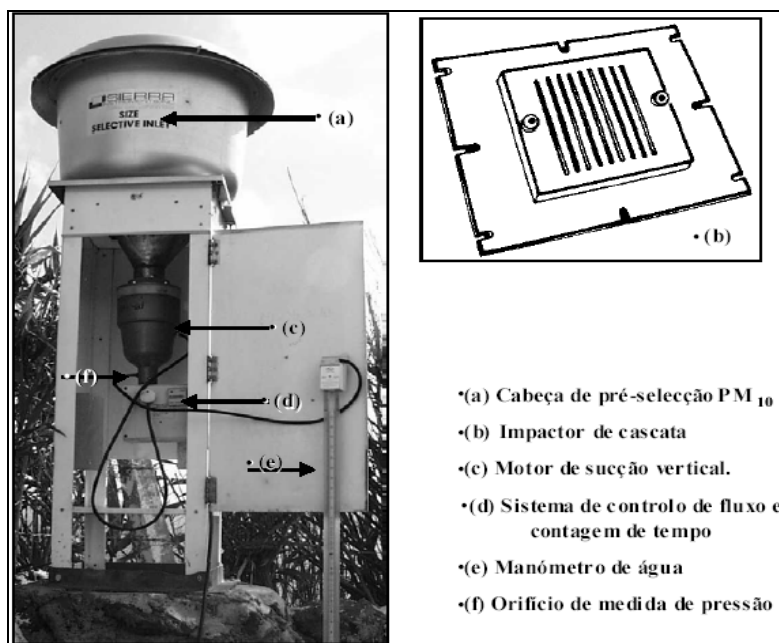


Figura II.2. Equipamento utilizado para amostragem de partículas (Rodrigues, 2001).

Neste trabalho recorreu-se a uma cabeça de pré-separação – *Sierra PM 10 modelo SSI 1220*, para que fosse possível limitar o tamanho das partículas a colher, a diâmetros inferiores a $10\ \mu m$. Para além disso, utilizou-se um impactor em cascata de prato único - *modelo Tisch TE - 231F* - para separar as partículas inferiores a $2,5\ \mu m$ das inferiores a $10\ \mu m$, obtendo-se assim, dois intervalos de diâmetro na fracção inalável. Paralelamente, utilizou-se um sistema idêntico para avaliar a precisão da medição do instrumento e para avaliar interferências durante a amostragem. Trimestralmente, neste segundo sistema recorreu-se à utilização de um impactor em cascata de 5 pratos - *Sierra modelo 235*. Enquanto entre Outubro 2002 e Fevereiro 2003 se recorreu à utilização de um impactor em cascata de 5 pratos, conjuntamente, com uma cabeça de pré-separação – *Sierra PM 10 modelo SSI 1220*, a partir de Maio de 2003, passou-se a utilizar o amostrador sem cabeça de pré-selecção, o que equivale ao máximo de partículas colhidas até aos $50\ \mu m$.

Na tabela seguinte, são referidas as dimensões de corte de cada secção do impactor em cascata de 5 pratos, recorrendo a valores de d_{50} . Isto significa que os valores apresentados são representativos do diâmetro das partículas que são colhidas, com uma eficiência de 50 % pela secção em consideração.

Tabela II.2. Dimensões de corte das secções do impactor em cascata de 5 pratos.

Estágio	d ₅₀ (µm)
1	7,2 - ∞
2	3,0 - 7,2
3	1,5 - 3,0
4	0,95 - 1,5
5	0,49 - 0,95
Filtro final “backup”	0,0 - 0,49

Tal como referido anteriormente, a escolha deste intervalo de diâmetros, de partículas a colher ($\leq 10 \mu\text{m}$) está relacionada com o facto do aerossol carbonoso ser emitido principalmente na região sub-micrométrica (McMurry e Zhang, 1989).

Para além do amostrador de elevado caudal e dos elementos de limitação de tamanho é necessário utilizar filtros para a retenção do material particulado. A selecção do meio filtrante é de grande importância, uma vez que dela depende as características do material depositado a analisar. Normalmente, a selecção do filtro a utilizar tem em atenção características como a eficiência de recolha, a estabilidade mecânica, a estabilidade química, a estabilidade térmica, a concentração de brancos, a resistência ao caudal, a capacidade de carga e o preço.

Na amostragem de ar atmosférico são normalmente utilizados filtros de fibra ou filtros de membrana. Os filtros de fibra apresentam quedas de pressão menores, têm eficiências de recolha mais elevadas para todos os tamanhos de partículas e são mais baratos do que os de membrana (Lee e Ramarmurthi, 1993; Lippmann, 1995). Devido a isso, a escolha recaiu sobre os filtros de fibra. Como exemplo deste tipo de filtros, podem ser referidos os filtros de fibra de quartzo e os filtros de fibra de vidro. Sabendo que o trabalho a desenvolver implicava que os filtros suportassem as temperaturas elevadas exigidas pela determinação analítica da concentração do material carbonoso, foram seleccionados os filtros de fibra de quartzo, modelo *QM-A Whatman Ref. 1851 865*; 20,3 x 25,4 cm. Na Tabela II.3 são referidas algumas das características de maior importância atribuídas aos filtros de fibra de quartzo.

Mesmo apresentando diversas vantagens, o filtro de fibra de quartzo apresenta uma área superficial específica elevada (126 ± 9), a qual não é quimicamente inerte, resultando na elevada absorção de espécies orgânicas semi-voláteis (Turpin et al., 1994).

Tabela II.3. Características físicas e químicas dos filtros de fibra de quartzo.

Características Físicas	Características Químicas
desintegração a temperaturas superiores a 900°C; superfície branca e opaca, a qual difunde a luz transmitida; malhas de fibra de quartzo puras.	adsorção passiva de vapores orgânicos.

(Adaptado de E.P.A., 1998)

Este ponto é de especial importância, uma vez que as espécies orgânicas semi-voláteis poderão apresentar concentrações mássicas oito vezes superiores às do material orgânico particulado (Mader et al., 2001). Gelencsér (2004) refere que a comunidade científica tem debatido a necessidade de submeter os filtros de fibra de quartzo a temperaturas elevadas (500 a 700°C) antes da amostragem, para reduzir o nível de contaminação dos brancos e para corrigir a ocorrência de possíveis e muito prováveis interferências no decurso da amostragem.

Assim, estas interferências são causadas pela presença de espécies orgânicas, na fase gasosa e na fase particulada, no ar amostrado através do meio filtrante (Novakov et al., 1997); isto é devido ao facto de, no decurso da amostragem, poder ocorrer a adsorção de espécies gasosas e a libertação de espécies semi-voláteis da fase particulada.

No primeiro caso, a interferência é positiva, na medida em que a quantificação de carbono presente no filtro será determinada por excesso, ao passo que, no segundo caso, a interferência é negativa, uma vez que a concentração mássica será medida por defeito (Novakov et al., 1997) (Figura II.3).

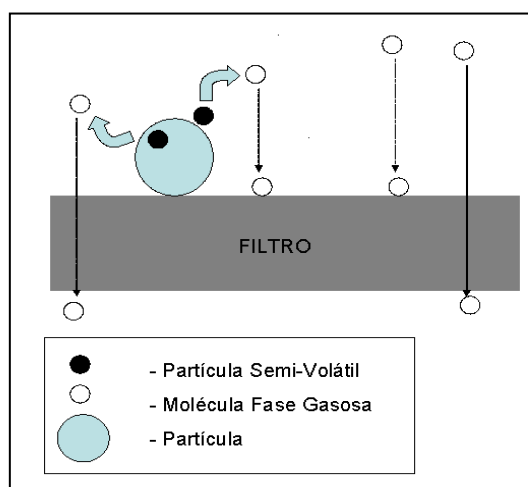


Figura II.3. Interferências relacionadas com a colheita de aerossol carbonoso.

Existe também a interferência de reacção, a qual pode ser positiva ou negativa, e é corolário da reacção de espécies orgânicas sobre o substrato do filtro com gases e radicais reactivos que passam através do filtro (Gelencsér, 2004).

Na generalidade, não se sabe ao certo qual a interferência predominante em condições específicas de amostragem. A relevância destas interferências está dependente de diversas variáveis, incluindo o tempo de amostragem, o caudal, a temperatura ambiente, a humidade relativa, a concentração dos compostos orgânicos semi-voláteis na fase gasosa e particulada, bem como a concentração de gases reactivos (Gelencsér, 2004).

As interferências na amostragem não acontecem da mesma forma para todos os compostos individuais. A intensidade e importância destas interferências dependem da volatilidade das espécies orgânicas e da sua interacção com o meio filtrante. Alguns autores referem que a volatilidade não é o único parâmetro a monopolizar as interferências. Indicam que a partição gás-partícula não só depende da pressão de vapor, mas também da adsorção para a fase líquida (Pankow, 1994-b).

As interferências positivas resultam da adsorção de espécies na fase gasosa devido ao elevado potencial adsorptivo do quartzo puro. A capacidade adsorptiva dos filtros de fibra de quartzo não é ilimitada, uma vez que a quantidade de espécies orgânicas adsorvidas atingem a saturação, isto é, o ponto de equilíbrio. Para além deste ponto, o filtro não pode absorver mais espécies orgânicas, resultando na diminuição gradual da importância da interferência positiva com o aumento do material particulado sobre o filtro. Assim, as interferências positivas são importantes para filtros pré-queimados, sujeitos a curtos períodos de amostragem e/ ou a pequenas concentrações mássicas de material orgânico particulado (Appel et al., 1989). Para períodos de amostragem mais longos, em áreas urbanas, as interferências positivas podem ser negligenciáveis (Turpin et al., 1994), mas por outro lado, podem introduzir os outros tipos de interferências.

Os métodos de correcção das interferências positivas incluem a correcção com filtro branco (não amostrado), a utilização de filtros sobrepostos (quartzo-quartzo; teflon-quartzo) (Figura II.4) ou a utilização de “denuders” de difusão (Figura II.4). Aqui serão abordados com mais detalhe os métodos de correcção que recorrem a filtros brancos e a utilização de filtros sobrepostos (quartzo-quartzo).

A magnitude da interferência positiva pode variar entre 3 e 18 vezes durante amostragens de curto período de tempo (Gelencsér, 2004). Se os filtros brancos forem colocados em

contacto com o ar ambiente para estabelecerem equilíbrio, preferencialmente, no local de amostragem, a interferência positiva pode sofrer uma redução significativa. Exceptuando as áreas urbanas, o procedimento de colocação de um filtro branco a amostrar por um curto período de tempo é claramente insuficiente para que este fique em equilíbrio com o ar ambiente. Filtros pré-queimados podem mesmo não ficar saturados durante a amostragem, mesmo para várias horas de utilização (Kirchstetter et al., 2001). Como tal, as concentrações totais de carbono obtidas, recorrendo a um único filtro pré-queimado com correcção de branco, estimam por excesso a concentração total de carbono particulado numa extensão variável, dependendo do tempo de amostragem e das condições (Gelencsér, 2004). Se não for utilizada a correcção com branco, a estimativa por excesso ainda é superior. O ideal seria colocar um filtro pré-queimado, no local de amostragem, durante todo o período de amostragem, sem que este sofresse deposição de material particulado, e depois, utilizá-lo para subtrair à amostra correspondente.

A utilização de amostragens com filtros de fibra de quartzo sobrepostos não requer alteração dos equipamentos de amostragem, mas aumenta a queda de pressão, a qual pode levar a um aumento da interferência negativa, e à duplicação do número de amostras para análise subsequente. Esta estratégia pressupõe que o filtro frontal retém todas as partículas e fica saturado com compostos orgânicos gasosos, ao passo que o segundo filtro retém espécies na fase gasosa até à saturação. Isto significa que, teoricamente, os dois filtros atingem o equilíbrio com a fase gasosa e, como são idênticos, adsorvem o mesmo tipo e a mesma quantidade de espécies orgânicas semi-voláteis. Neste sentido, a concentração de carbono particulado pode ser calculada pela subtracção do carbono total medido no segundo filtro ao medido no primeiro.

A presença de material particulado não influencia, significativamente, a interferência positiva, uma vez que estas estão em equilíbrio com a fase gasosa depois da amostragem e a adsorção excessiva de espécies gasosas ocorre apenas quando as condições atmosféricas mudam para a favorecer. As partículas amostradas podem, por outro lado, causar perdas por volatilização (interferência negativa).

Kirchstetter et al. (2001) referem que a interferência positiva pode ser afectada por filtros de fibra de quartzo pertencentes a diferentes lotes, uma vez que estes apresentam diferenças significativas de capacidade de adsorção. O efeito deste parâmetro pode influenciar até três vezes a concentração final. Para períodos de amostragem mais curtos, o

segundo filtro adsorve uma quantidade menor de compostos orgânicos gasosos do que o filtro frontal; como tal, a simples subtração pode não corrigir completamente a interferência positiva (Kirchstetter et al., 2001).

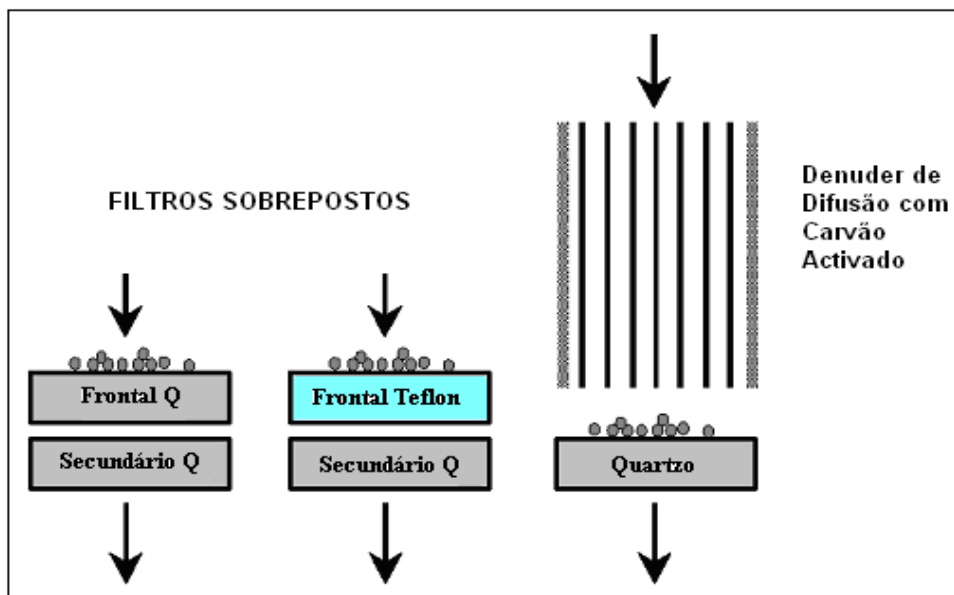


Figura II.4. Métodos de amostragem para resolução da interferência positiva. Q-quartzo.

Geralmente, as interferências negativas apresentam uma importância mais limitada do que as positivas, devido à menor área superficial total das partículas e também devido ao facto de os compostos semi-voláteis, existentes na superfície das partículas, estarem em equilíbrio com o ar. Apenas alterações significativas às condições de equilíbrio podem resultar na passagem de espécies semi-voláteis, que se encontram originalmente na fase particulada, para a fase gasosa. O parâmetro que mais contribui para a interferência negativa é a temperatura. Uma alteração de + 10°C neste parâmetro resulta em mudanças significativas no coeficiente de partição (Mader et al., 2003).

Interferências negativas podem também ocorrer quando se tentam minimizar interferências positivas com a utilização de “denuders” antes dos filtros de fibra de quartzo. Nestas circunstâncias, as espécies na fase gasosa podem ser retiradas durante o transporte através do “denuder” e depois deste. Para além disso, as quedas de pressão infligidas sobre o filtro pela utilização de “denuders” podem induzir sub-saturação e perdas por evaporação de espécies voláteis. Esta interferência negativa depende, portanto, do volume de ar que atravessou o “denuder” e que passou pelo filtro, dos coeficientes de partição gás-partícula

dos compostos semi-voláteis e da quantidade de material carbonoso existente (Gelencsér, 2004).

A interferência de reacção pode ocorrer através da oxidação de espécies orgânicas depositadas no filtro, por oxidantes atmosféricos, durante amostragens prolongadas. As interferências resultantes podem ser positivas ou negativas, quer o composto orgânico seja formado ou consumido na reacção. De acordo com Gelencsér (2004), ainda não se sabe a dimensão dos efeitos deste tipo de interferência, muito embora se estime que seja bastante significativa para algumas classes de compostos.

Uma vez que este trabalho envolve amostragens durante períodos prolongados (amostragem semanal), num espaço temporal alargado (durante dois anos), e com um procedimento experimental complexo e moroso, não se procedeu à utilização regular de nenhum procedimento para a tentativa de resolução das interferências acima referidas. Mesmo sabendo que a extensão do período de amostragem utilizado pode induzir a alterações no aerossol colhido no filtro, pode-se assumir que durante a amostragem o equilíbrio entre gases e partículas governam o comportamento do aerossol filtrado de um modo similar ao que acontece na atmosfera. A acrescer a isso, as grandes quantidades de aerossol colhido poderão reduzir o efeito potencial da adsorção de orgânicos semi-voláteis nos locais activos da fibra de quartzo, como resultado da sua rápida saturação.

Mesmo não recorrendo continuamente à resolução de inferências, todos os filtros utilizados foram pré-tratados (a totalidade dos filtros em fábrica e os filtros utilizados em AZO, AVE e KPZ sofreram calcinação a 600°C durante 6 horas antes da amostragem), foram armazenados filtros brancos e foram efectuadas algumas amostragens com sobreposição de dois filtros de fibra de quartzo, com o intuito de avaliar a interferência positiva. Existe a noção de se estar a obter uma estimativa acima da realidade quando se procede à utilização de um único filtro de fibra de quartzo durante a amostragem.

Para além das interferências acima enunciadas, existe ainda uma outra, relacionada com a recirculação do ar amostrado com contaminação de carbono das escovas do motor do amostrador. Para solucionar este problema, em AVE, recorreu-se à utilização de um tubo para que a exaustão fosse efectuada a alguns metros de distância da entrada de ar amostrado ao nível do solo estando, por isso, abaixo da quota de recolha de partículas (2,5 metro).

Os filtros amostrados foram transportados no interior de uma caixa de cartão devidamente revestida com papel de alumínio pré-tratado e numa posição horizontal. Em virtude do transporte ser de curta duração, da amostra ter uma grande quantidade de massa e de esta ser sujeita a processamento, antes de ser enviada para os diferentes colaboradores do projecto “CARBOSOL”, não foram tomadas medidas adicionais de preservação da amostra. Mesmo assim, é sabido da existência de procedimentos de preservação da amostra logo após a sua aquisição e/ ou no decurso do transporte. Simoneit e Mazurek (1982) referem a colocação dos filtros amostrados em contacto com diclorometano, logo após a sua aquisição, para inibir o crescimento de microrganismos. A agência Norte-Americana para o ambiente (E.P.A.), por sua vez, refere que o transporte das amostras deve ser feito a determinadas temperaturas, de acordo com o período que antecede a quantificação da massa. Sendo assim, se esse período for inferior a dez dias, o transporte deve ser efectuado a temperaturas não superiores a 25 °C, enquanto que se esse período for de trinta dias o transporte deve ser efectuado a temperaturas inferiores a 4 °C (E.P.A, 2000).

Na Tabela II.B que se encontra no Apêndice II-1 são apresentados os números relativos aos períodos de amostragem efectuados nos diferentes locais. O projecto “CARBOSOL” envolveu 543 períodos de amostragem com a obtenção de 722 filtros com partículas (Tabela II.A e Tabela II.B, Apêndice II.1).

Em AVE, foi também colocado um segundo amostrador de elevado caudal. Neste, foram efectuadas medições idênticas às efectuadas com o primeiro amostrador, medições com impactor em cascata e medições com filtros sobrepostos, para avaliar as interferências da amostragem. Na Tabela II.C que se encontra no Apêndice II-1 são apresentados os números relativos à utilização do segundo amostrador de elevado caudal.

2.2.1.b. Outros equipamentos

No posto AVE foram também utilizados diversos equipamentos para medição de parâmetros atmosféricos. De seguida, são identificados os equipamentos e são abordadas algumas características relevantes sobre princípios de funcionamento e sobre a sua utilização (Tabela II.4).

O princípio de funcionamento utilizado pelo analisador de partículas (método β), após a passagem de ar por uma cabeça de pré-selecção ($PM_{2,5}$ entre 1 de Julho e 13 de Dezembro de 2002; PM_{10} entre 16 de Dezembro de 2002 e 5 de Junho de 2003) inclui a deposição do

aerossol sobre uma fita (filtro de fibra de quartzo). Seguidamente, são emitidos raios β de baixa energia radioactiva, provenientes de uma fonte de ^{14}C , através do aerossol depositado. Estes raios são absorvidos por colisão com electrões, sendo o seu número proporcional à densidade. Assim, a absorção verificada é função da massa da matéria atravessada pela radiação, independentemente da sua natureza fisico-química. A determinação da radiação β a jusante do depósito do aerossol é efectuada por um contador Geiger-Müller.

Tabela II.4. Outros equipamentos utilizados no posto de amostragem AVE.

	Equipamento	Considerações sobre utilização
Partículas	Analizador de Partículas (método β) Modelo: <i>Environnement S.A. – MP101 M</i>	Período: Julho 02 – Junho 03 Tempo de leitura/ média: 3h/3h
	Analizador de Carbono Negro (Etalómetro) Modelo: <i>Magee Scientific Company – AE-16</i>	Período: Julho 02 – Dezembro 02 Tempo de leitura/ média: 10s/5min.
Gases	Analizador de Ozono Troposférico (O_3) Modelo: <i>Environnement S.A. – O_341M</i>	Período: Julho 02 – Junho 03 Tempo de leitura/ média: 10s/15 min.
	Analizador de Monóxido de Carbono Modelo: <i>Environnement S.A. – CO11M</i>	Período: Julho 02 – Junho 03 Tempo de leitura/ média: 10s/15 min.
	Analizador de Óxidos de Azoto (NO_x) Modelo: <i>Environnement S.A. – AC31M</i>	Período: Abril 03 – Junho 03 Tempo de leitura/ média: 10s/15 min.
	Analizador de Radão	Período: Setembro 02 – Junho 04 Tempo de leitura/ média: 30min./30 min.
	Estação Meteorológica (Velocidade e Direcção do Vento, Temperatura Humida e Seca, e Humidade Relativa) Modelo: <i>Didcot TWS-042</i>	
Meteorologia	Medidor Radiação Global Modelo: <i>Philipp Schenk – Piranómetro tipo 8101</i>	Setembro 02 – Junho 04 Tempo de leitura/ média: 10 s/15 min.
	Medidor Precipitação Modelo: <i>Environmental Measurements LTD. - tipo ARG100</i>	
	“Datalogger” Modelo: “Datataker” 50	Aquisição de dados meteorológicos

O etalómetro permite a medição de carbono negro em tempo quase real (Hansen et al., 1982). Tal como referido anteriormente, o carbono negro apresenta propriedades ópticas, sendo estas a base de operação deste equipamento. Assim, o método óptico utilizado baseia-se na medição da atenuação do feixe de luz transmitido através da amostra quando colhida sobre o filtro. A atenuação óptica é definida pela seguinte equação:

$$ATN = 100 \ln \left[\frac{I_o}{I} \right] \quad \text{Equação II.1,}$$

em que ATN corresponde à atenuação óptica; I_0 corresponde à intensidade da luz transmitida através do filtro sem depósito; e I corresponde à intensidade da luz transmitida através do filtro com depósito. O cálculo da concentração de carbono negro é efectuada a partir da variação da atenuação óptica. O aumento de ATN é proporcional ao aumento da carga de carbono negro sobre o filtro através da seguinte equação:

$$d(ATN) = \sigma \left[\frac{[CN]V}{A} \right] \quad \text{Equação II.2,}$$

em que σ corresponde à atenuação específica da secção transversal do depósito do aerossol no filtro ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$); $[CN]$ corresponde à concentração de carbono negro ($\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$); V corresponde ao volume de ar que passou pelo filtro (m^3); e A corresponde à área do depósito do aerossol colhido no filtro (cm^2).

O princípio de funcionamento do analisador de O_3 é baseado na absorção da radiação ultra-violeta (UV) pelas moléculas de O_3 , através da Lei de Beer-Lambert, apresentado na equação seguinte:

$$[\text{O}_3]_{ppm} = \frac{10^6}{\alpha l} \ln \left[\frac{i_o}{i} \right] \frac{P_o}{P} \frac{t}{t_o} \quad \text{Equação II.3,}$$

em que α corresponde ao coeficiente de calibração; l ao percurso óptico; i_o à energia UV medida quando a amostra não contém ozono (passagem da amostra por um filtro selectivo de óxido de manganês); i corresponde à energia UV medida quando a amostra contém ozono; P_o corresponde à pressão atmosférica normal (101,3 kPa); P corresponde à pressão atmosférica medida; t_o corresponde à temperatura normal (273 K); e t corresponde à temperatura medida.

O princípio de funcionamento do analisador de monóxido de carbono é baseado na absorção da radiação infra-vermelha (IV) pelas moléculas de monóxido de carbono, através da Lei de Beer-Lambert, apresentado na equação seguinte:

$$[\text{M.Carbono}]_{ppm} = \alpha \ln \left[\frac{i}{i_o} \frac{i_{ro}}{i_r} \right] \quad \text{Equação II.4,}$$

em que α corresponde ao coeficiente de calibração; i corresponde à energia do sinal IV na janela de medida com a absorção de monóxido de carbono; i_o corresponde à energia do sinal IV na janela de medida sem a absorção de monóxido de carbono; i_{ro} corresponde à

energia do sinal IV na janela de referência sem a absorção de monóxido de carbono; e i_r corresponde à energia do sinal IV na janela de referência com a absorção de monóxido de carbono. Interessa referir que o feixe de IV ao passar através da câmara óptica é temporariamente separado em três feixes diferentes devido a um pulsador (roda de correlação). Cada um destes feixes origina um sinal electrónico, o qual se relaciona com a medição efectuada (sinal zero → célula opaca; sinal de medida → célula vazia; sinal de referência → célula cheia com monóxido de carbono). A concentração de monóxido de carbono da amostra é calculada através da medição da intensidade de luz infra-vermelha absorvida por esta. A utilização do pulsador justifica-se devido à necessidade de eliminar as interferências causadas por gases que absorvem radiação numa zona muito próxima da do monóxido de carbono.

O princípio de funcionamento do analisador de NO_x baseia-se na reacção fotoquímica que ocorre entre NO e O_3 , a qual leva à formação de uma molécula excitada de NO_2 . Esta molécula de NO_2 volta ao seu estado mais estável, através da emissão de radiação, produzindo um sinal eléctrico, o qual é linearmente proporcional à concentração de NO (Equação II.5).

$$[\text{NO}]_{ppm} = \alpha i \quad \text{Equação II.5,}$$

em que α corresponde ao coeficiente de calibração; e i corresponde à radiação emitida. Por sua vez, a concentração de NO_x é medida através da passagem prévia da amostra por um conversor de $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}$ de alta eficiência, de molibdénio, e a concentração de NO_2 é calculada pela diferença entre NO_x e NO .

O analisador de radão utilizado durante toda a campanha foi construído pela Universidade de Heidelberg, na Alemanha. O princípio de funcionamento deste equipamento inclui a amostragem de ar atmosférico a um caudal constante e a recolha do aerossol atmosférico sobre um filtro de fibra de quartzo (*QM-A Whatman Ref. 1851865*). Este filtro está em contacto com um detector de radiação α , que mede a actividade dos produtos de decaimento do radão 222 (^{222}Rn) ($T_{1/2} = 3,8$ dias), nomeadamente o polónio 218 (^{218}Po) ($T_{1/2} = 3$ minutos) e polónio 214 (^{214}Po) ($T_{1/2} = 162 \mu\text{s}$).

Usualmente, efectua-se a medição do ^{222}Rn , em ambientes interiores devido aos seus efeitos na saúde humana. Mesmo assim, no ambiente exterior, é possível utilizar este gás nobre como marcador de massas de ar com origem continental, bem como, à escala

regional parameterizar, quantitativamente, variações diurnas da profundidade da camada de inversão (Levin et al., 2002).

De referir que o ^{222}Rn é um dos produtos da série de decaimento do ^{238}U , que é um composto vestigial no solo. Comparativamente à superficial continental, as áreas oceânicas emitem quantidades negligenciáveis de ^{222}Rn (Levin et al., 2002).

Os produtos de decaimento de vida curta do ^{222}Rn (^{218}Po e ^{214}Po) são metais e, consequentemente, imediatamente após a sua produção, aderem a partículas sub-micrométricas, sendo então possível determinar as suas actividades.

O piranómetro é um instrumento utilizado para medir o fluxo radiativo no comprimento de onda entre os 0,3 e os 3,0 μm . Este intervalo inclui a radiação visível, ultra-violeta e infra-vermelha do espectro solar, sendo esta correspondente à radiação global. Este equipamento apresenta doze secções pintadas, alternadamente, com uma coloração preta (absorve radiação) e uma coloração branca (reflete radiação). Quando expostos à radiação solar, os sectores pretos são mais aquecidos que os brancos, sendo essa diferença de temperatura determinada por um termopar, o qual transmite um sinal eléctrico ao “datalogger”.

O princípio de funcionamento do medidor de precipitação inclui a passagem da água através de um funil e o seu encaminhamento para um recipiente. Este recipiente é substituído por um segundo recipiente, quando atinge o seu limite de capacidade de armazenamento (0,199 mm H_2O). No instante em que decorre a troca do recipiente para armazenamento é transmitido um sinal eléctrico ao “datalogger”. Este processo ocorre indefinidamente, desde que o evento de precipitação seja contínuo.

Todos os equipamentos utilizados foram sujeitos a calibração e manutenção, de acordo com as especificações dos fabricantes.

2.3. PREPARAÇÃO, MEDIÇÃO E ANÁLISE EM LABORATÓRIO

2.3.1. Preparação de material e produtos químicos utilizados

O trabalho laboratorial desenvolvido neste projecto incluiu a utilização de diferentes materiais e produtos químicos. Uma vez que as concentrações dos diferentes compostos a estudar são relativamente baixas, é necessário tomar diversas precauções para que não ocorram contaminações.

Com base nos trabalhos anteriormente desenvolvidos nesta área, no DAO (Alves, 2001; Carvalho, 2003), e com base no Método TO13-A (E.P.A., 1999) desenvolveu-se o procedimento de preparação do material.

No Apêndice II-2, Tabela II.D é apresentado o material e os procedimentos de preparação utilizados. Nas Tabelas II.E a II.J no mesmo apêndice são apresentados os diferentes produtos químicos utilizados, nomeadamente solventes, reagentes e padrões.

2.3.2. Determinação da concentração mássica de partículas atmosféricas

A determinação da concentração mássica de partículas foi efectuada com recurso à análise gravimétrica dos filtros de fibra de quartzo antes e depois da amostragem. A pesagem de filtros é efectuada numa atmosfera com humidade relativa controlada (aproximadamente 50%). Para isso, a balança *Mettler PE 360* (precisão: $\pm 0,003$ g) foi colocada no interior de uma caixa de madeira e perspex (polimetil-2-metilpropionato) na presença de uma mistura de nitrato de cálcio tetra-hidratado sólido ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e água líquida. A humidade relativa da ordem dos 50% é obtida devido ao equilíbrio de adsorção do vapor de água, por parte do nitrato de cálcio tetra-hidratado. A pesagem é efectuada 24 horas após a colocação do filtro na atmosfera acima descrita, para que o equilíbrio seja atingido.

O cálculo da concentração mássica é efectuado através da divisão entre a massa determinada por gravimetria e o volume de ar amostrado. Esta última variável é calculada com base no tempo e no caudal de amostragem.

2.3.3. Processamento de filtros

Os filtros a analisar foram submetidos à medição de área amostrada. As amostras estudadas apresentavam em média áreas de amostragem entre 152 cm^2 (PDD) a 415 cm^2 (AZO). As amostras obtidas em todos os locais de amostragem tiveram de ser partilhadas por diversos grupos de investigação, para a realização de diferentes análises. No caso das amostras

provenientes de Portugal, a margem não amostrada foi retirada e os filtros foram dobrados e cortados em 5 fracções.

As fracções do filtro amostradas em território português foram pesadas com uma balança analítica *Mettler Toledo AG 245* (precisão $\pm 0,0001\text{g}$) para se definir a percentagem de material particulado que cada grupo teria disponível. Em média, o DAO tinha disponível para efectuar o trabalho laboratorial a que se propunha $25,5 \pm 1,1\%$ e $34,3 \pm 1,2\%$ dos filtros provenientes de AZO e AVE, respectivamente. As diferentes fracções foram embrulhadas em papel de alumínio, previamente calcinado a 600°C na mufla, foram etiquetadas e armazenadas em arca congeladora, até ao envio ou até ao seu processamento.

Antes do envio, as amostras foram isoladas individualmente em bisnagas de alumínio, previamente calcinadas a 600°C na mufla, para que no decurso do transporte se prevenisse contacto entre estas e a atmosfera. O mesmo tipo de procedimento de transporte foi utilizado pela maioria dos parceiros do projecto “CARBOSOL”.

O processamento das amostras, no caso do DAO, consistiu na utilização de uma pequena porção para análise termo-óptica (normalmente 2 rodela de 9 mm de diâmetro) e na utilização da maior parte da área dos filtros para extracção e fraccionamento com solventes, com o intuito de efectuar a análise por GC-MS. As técnicas de análise utilizadas são abordadas nos sub-capítulos 2.3.4 e 2.3.5, respectivamente. De seguida, apresentam-se alguns dos procedimentos experimentais disponíveis na literatura, utilizados antes da análise do aerossol carbonoso por GC-MS e também informação relevante sobre o procedimento experimental utilizado para o processamento de amostras neste trabalho.

2.3.3.a. Preparação da amostra para injeção em GC-MS

A análise de compostos orgânicos por GC-MS é o corolário de um extenso trabalho laboratorial preparativo do material particulado amostrado. Muito embora existam diversas metodologias de preparação de amostras, todas elas envolvem a extracção com a utilização de solventes orgânicos, a separação com base na polaridade ou grupo dos compostos e derivatização dos compostos mais polares. Na Tabela II.5 é apresentada uma síntese de algumas das metodologias utilizadas no processamento de amostras de material particulado para análise por GC-MS.

Tabela II.5. Síntese de metodologias utilizadas no processamento de amostras de material particulado para posterior análise por GC-MS.

	Simoneit e Mazurek, 1982	Mazurek et al., 1987; Rogge et al., 1993-a	Stephanou e Stratigakis, 1993	Zheng et al., 1997	Gogou et al., 1998
Extração	Banho ultra-sons; 15min., 400mL diclorometano (2 vezes)	Banho ultra-sons; 15min., 15 mL, <i>n</i> -hexano: éter dietílico 9:1 (2 vezes) + benzeno: isopropanol 2:1 (3 vezes)	“soxhlet”; 24h, diclorometano	Banho ultra-sons; 15 min., 200 mL diclorometano (3 vezes)	“soxhlet”; 24h, diclorometano/metanol (4:1)
Derivatização do extracto total	BF ₃ em metanol ou diazometano	Diazometano (parte do extracto)	-----	BF ₃ em metanol	-----
Cromatografia preparativa	Cromatografia em camada fina de sílica gel (mistura <i>n</i> -hexano/ éter diétilico 9:1) (hidrocarbonetos, ésteres, cetonas e álcoois)	-----	Coluna de McCarthy-Dutie (ácidos) e Cromatografia rápida sobre pressão em sílica gel, <i>n</i> -hexano (alcanos); <i>n</i> -hexano: tolueno 16:9 (aromáticos); <i>n</i> -hexano: diclorometano 1:1 (aldeídos e cetonas); <i>n</i> -hexano: acetato de etilo 3:2 (álcoois)	Cromatografia rápida sobre pressão em sílica gel, <i>n</i> -hexano (alcanos); <i>n</i> -hexano: tolueno 1:2 (aromáticos); <i>n</i> -hexano: éter diétilico 9:1 (ésteres); <i>n</i> -hexano: acetato de etilo 1:1 (álcoois); ácido fórmico 4% em metanol (ácidos)	Cromatografia rápida sobre pressão em sílica gel, <i>n</i> -hexano (alcanos); <i>n</i> -hexano: tolueno 16:9 (aromáticos); <i>n</i> -hexano: diclorometano 1:1 (aldeídos e cetonas); <i>n</i> -hexano: acetato de etilo 3:2 (álcoois); ácido fórmico 4% em metanol (ácidos)
Derivatização das fracções	Álcoois (BSTFA/TMCS 99:1 e piridina)	-----	Álcoois (anidrido acético e piridina); Ácidos (BF ₃ em metanol)	Álcoois (BSTFA/TMCS 99:1 e piridina)	Álcoois (BSTFA/ isooctano) Ácidos (diazometano)

O trabalho desenvolvido durante este projecto tem como base principal, o procedimento aplicado por Gogou et al. (1998), e já utilizado no DAO por Alves (2001) e Carvalho (2003). O processamento de amostras inclui, para além de uma cuidadosa preparação de material laboratorial e corte da amostra, a extração e fraccionamento com solventes e a derivatização, quando aplicável. Estas últimas etapas do procedimento utilizado e algumas considerações relevantes sobre estas são avaliadas seguidamente.

Extracção

Antes da extracção, os filtros amostrados dos diferentes locais foram agrupados mensalmente, de acordo com o que está expresso no Apêndice II-3 na Tabela II.L. O número de filtros amostrados incluídos na média mensal era de quatro, no entanto, varia entre um e cinco, dependendo do número de amostras colhidas. As áreas extraídas de filtros amostrados variaram, em média, entre 76 cm² (SIL) e 310 cm² (AZO) (Apêndice II-3 – Tabela II.L).

Foram também efectuadas extracções de filtros não sujeitos a amostragem, normalmente designados por filtros “brancos”. O número de filtros não amostrados, incluídos na extracção, variou entre três e quatro, e as áreas de filtro utilizadas variaram entre 68 cm² e 497 cm² (Apêndice II-3 – Tabela II.L). Em AZO, AVE e SIL foram efectuadas duas extracções de filtros brancos e, nos outros locais, apenas uma. As áreas extraídas em cada amostra conjunta dependiam da quantidade de matéria orgânica determinada previamente em cada filtro na forma de CO.

A extracção de matéria particulada atmosférica foi efectuada com recurso a extracção “sohxlet”, tendo esta técnica sido utilizada em diversos estudos de análise de material particulado atmosférico (Barkenbus et al., 1983; Gogou et al., 1998; E.P.A, 1999; Alves, 2001; Carvalho, 2003).

O “sohxlet” é utilizado para a extracção de analitos orgânicos de amostras sólidas (Kebbekus e Mitra, 1998). A amostra colocada na câmara de extracção é posta em contacto com solvente, o qual é sujeito a destilação e condensação para aí chegar. A câmara de extracção enche-se gradualmente até que o nível de sifão é atingido e o solvente retorna ao seu reservatório (Kebbekus e Mitra, 1998).

Muito embora esta técnica permita a extracção de várias amostras simultaneamente com vários “soxhlets”, de forma geral engloba períodos de tempo relativamente extensos e utiliza quantidades apreciáveis de solventes, comparativamente aos utilizados para outras técnicas de extracção (Kebbekus e Mitra, 1998).

Neste trabalho, o material particulado foi extraído por períodos de 24 horas por “sohxlet”, com diclorometano. Barkenbus et al. (1983) efectuaram testes de extracção com 24 e 72 horas, tendo verificado que não ocorria um aumento substancial das recuperações do segundo caso, relativamente ao primeiro. Estes autores referem ainda que a selecção de um

período de 24 horas minimiza a potencial degradação térmica do extracto. A adopção da extracção “soxhlet” foi também influenciada pelo trabalho desenvolvido por Carvalho (2003). Este autor comparou o método de extracção com refluxo com o método de extracção “soxhlet”. Muito embora os resultados obtidos com a utilização dos dois métodos tenham sido comparáveis, Carvalho (2003) refere que a extracção “soxhlet” é potencialmente melhor em situações nas quais a extracção é limitada pela solubilidade dos compostos.

Os extractos resultantes, com aproximadamente 300 ml de solvente, foram inicialmente sujeitos a filtração com a utilização de algodão previamente tratado (Apêndice II-2 – Tabela II.D), e a posterior evaporação até atingirem um volume entre 3 e 5 ml com a utilização de um evaporador rotativo (*Laborata 4000*) com banho a temperatura constante (33°C para diclorometano).

Os extractos resultantes foram transferidos para pequenos frascos - *vials* - e, sequentemente, submetidos a uma corrente de azoto a baixo caudal, para efectuar a sua secagem. Os *vials* utilizados para receber o extracto orgânico total (TOE) em diclorometano foram pesados antes e depois da transferência e secagem do extracto com uma balança *Mettler Toledo AG 245* (precisão $\pm 0,0001$ g), determinando-se assim a massa extraída. Uma vez que os extractos obtidos apresentavam colorações acastanhadas muito escuras e anteendo concentrações excessivamente elevadas para análise por GC-MS, procedeu-se à divisão do extracto por dois (AZO, PDD, SIL, SOB, KPZ), ou três (AVE), *vials*.

Fraccionamento

Um dos *vials* contendo TOE foi sujeito ao procedimento de fraccionamento originalmente desenvolvido por Stephanou e Stratigakis (1993), Gogou et al. (1998) e adaptado por Alves et al. (1999). Esta técnica utiliza solventes de polaridade crescente para separar as diferentes famílias de compostos existentes no aerossol. Assim, a amostra é colocada no interior de uma coluna de vidro (30x0,7 cm) em contacto com 1,5 g de sílica gel de elevado grau de polaridade, (Tabela II.D Apêndice II-2; activada a 150°C durante 3 horas). Para isso, previamente a cada eluição (Tabela II.6), o TOE é lavado com as diferentes misturas de solventes e é adicionado à coluna de sílica. As diferentes misturas de solventes

são passadas, sucessivamente, pela coluna de sílica com o auxílio de uma corrente de azoto a $1,2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, resultando em cinco fracções distintas.

Tabela II.6. Volumes de solventes utilizados no fraccionamento das diferentes famílias de compostos.

Fracção/ Classes principais de compostos separados	Solvente(s)	Volume (ml)
1-Alifáticos	<i>n</i> -hexano	15
2-Aromáticos	<i>n</i> -hexano: tolueno	9,6: 5,4
3-Aldeídos e cetonas	<i>n</i> -hexano: diclorometano	7,5: 7,5
4-Álcoois	<i>n</i> -hexano: acetato de etilo	12: 8,0
5-Ácidos	4% de ácido fórmico em metanol (v/v)	30

A cada uma das fracções recolhidas em balões periformes foi removido o solvente no evaporador rotativo, aproximadamente até aos 2 ml, mantendo-se a temperatura de banho a aproximadamente 33°C. De seguida, os extractos resultantes foram transferidos para *vials* e secos em corrente de azoto.

A recuperação da extracção e do fraccionamento foram testados no DAO por Alves (2001) e Carvalho (2003), tendo sido obtidos valores acima de 70% (Tabela II.7). Muito embora alguns dos compostos sejam eluídos possivelmente nas fracções adjacentes, a separação é considerada eficaz.

Tabela II.7. Comparação da recuperação de alguns compostos em diferentes estudos.

Composto	Carvalho, 2003 (%)	Alves, 2001 (%)	Gogou et al., 1998 (%)
Nonadecano	95	97	62
Heptacosano	98	98	98
Fenantreno	79	82	60
Benzo[a]pireno	96	96	96
Tetradecanal	89	93	---
Hexadecanona	95	98	---
Octadecanol	95	97	96

Derivatização

Os procedimentos envolvendo análise por GC-MS são aqueles que usam mais derivatização pré-cromatográfica, uma vez que a análise na fase gasosa necessita de derivados voláteis (Blau e Darbre, 1993). As fracções 4 e 5, correspondentes respectivamente, a álcoois e ácidos, são sujeitas a processo de derivatização, para que sejam passíveis de análise nas condições de GC-MS utilizadas. Assim, enquanto a fracção 4 foi sujeita a um processo de sililação, a fracção 5 foi sujeita a um processo de esterificação.

A sililação é um dos modos de derivatização mais utilizados, em virtude de existir a disponibilidade de uma grande variedade de agentes de sililação altamente reactivos e facilmente manejáveis. A sililação conduz à funcionalização de grupos polares próticos (OH, NH, SH), reduzindo a polaridade e aumentando a volatilidade, e conferindo na maioria dos casos maior estabilidade aos compostos, características que se adaptam à análise por GC-MS (Evershed, 1993).

Evershed (1993) refere ainda que todas as reacções de sililação e seus derivados são sensíveis à humidade. Para minimizar problemas de hidrólise, devido à presença de água, utiliza-se um excesso de agente derivatizante e solvente, quando necessário.

Muitas vezes existe a necessidade de adicionar solvente na reacção de sililação e subsequentemente para a diluição da amostra antes da análise. Uma vez que a sililação de grupos próticos ocorre prontamente, solventes que contenham este tipo de funcionalidades devem ser evitados. Em muitos casos, o reagente de sililação pode ser utilizado como solvente, muito embora a maior parte das vezes esse não seja o caso. A piridina é especialmente aconselhável para uso como solvente devido às suas propriedades catalíticas e ao facto de neutralizar o HCl libertado durante a reacção (Evershed, 1993).

A *N,N*-bis(trimetil-silil)-trifluoracetamida (BSTFA) (Tabela II.E Apêndice II-2) tem sido amplamente utilizada como reagente de sililação em virtude de os seus produtos serem suficientemente voláteis, raramente interferindo com os picos dos analitos nos cromatogramas. Para GC-MS, a adição do grupo trimetilclorossilano (TMCS) (Tabela II.E Apêndice II-2) aos compostos polares confere estabilidade térmica e química, bem como um aumento na volatilidade (Evershed, 1993). A figura seguinte apresenta o esquema de reacção aquando da adição de BSTFA à amostra (fracção 4).

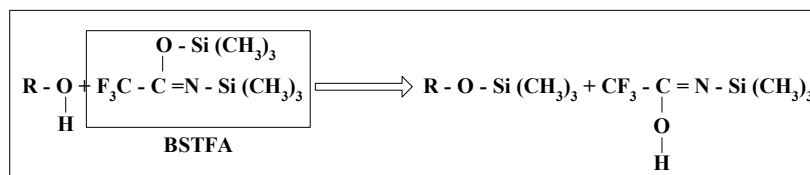


Figura II.5. Esquema de reacção após adição de BSTFA à fracção 4.

A sililação da fracção 4 foi efectuada colocando volumes entre 25 e 100 µl (dependendo da origem da amostra e sua concentração previsível) de BSTFA: TMCS (99:1) em contacto com o extracto e solvente (piridina) com posterior aquecimento a 70°C durante 3 horas em estufa.

Os ácidos são substâncias reactivas, muitas vezes com polaridade demasiadamente elevada e volatilidade demasiadamente baixa para análise por cromatografia gasosa. Na cromatografia gasosa, os ácidos não derivatizados provocam fenómenos de “tailing” devido à interacção destes com o suporte inerte da coluna cromatográfica. Ao contrário dos ácidos, os ésteres são apolares e mais voláteis, sendo, por isso, mais facilmente separáveis e identificáveis na cromatografia gasosa. A esterificação de ácidos torna-se, portanto, a primeira escolha na derivatização de ácidos, particularmente para a cromatografia gasosa (Blau e Darbre, 1993).

Umas das reacções de esterificação mais rápida envolve a utilização de diazometano (Figura II.6). Para além da rapidez de reacção a utilização de diazometano apresenta reacções laterais mínimas e, uma vez tendo o reagente, o processo é conveniente e as condições de laboração são suaves. O diazometano tem, contudo, o inconveniente de poder reagir explosivamente durante a sua preparação/ utilização, pelo que requer cuidados adicionais específicos. O diazometano é, usualmente, formado em solução contendo éter etílico e metanol, levando à reacção e eliminação de azoto gasoso de acordo com a Figura II.6.

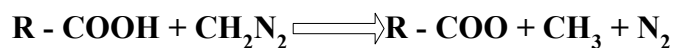


Figura II.6. Esquema de reacção após adição de diazometano à fracção 5.

O diazometano é um gás amarelo à temperatura ambiente, atingindo o estado líquido a -23°C. A sua coloração amarelada em solução é utilizada como indicador, uma vez que quando totalmente consumido a solução torna-se incolor. Esta solução é carcinogénica e instável devendo ser preparada em pequenas quantidades. Os precursores normalmente

utilizados na produção de diazometano incluem compostos como o *N*-metil-*N'*-nitro-*N*-nitrosoguanidina (MNNG) ou o *N*-metil-*N*-nitroso-toluenosulfonamida (Diazald). O MNNG é considerado um potente carcinogénico sendo a utilização de Diazald preferível.

Na Figura II.7 é apresentado o esquema de produção de diazometano utilizado neste trabalho. Ao tubo nº1 é adicionada uma solução contendo Diazald em éter etílico (cerca de 2,14 g de Diazald em 30 ml de éter etílico). O tubo nº 2 contém uma mistura de éter etílico e metanol (9:1 v/v). O tubo nº3 contém éter etílico e o tubo nº4 ácido acético.

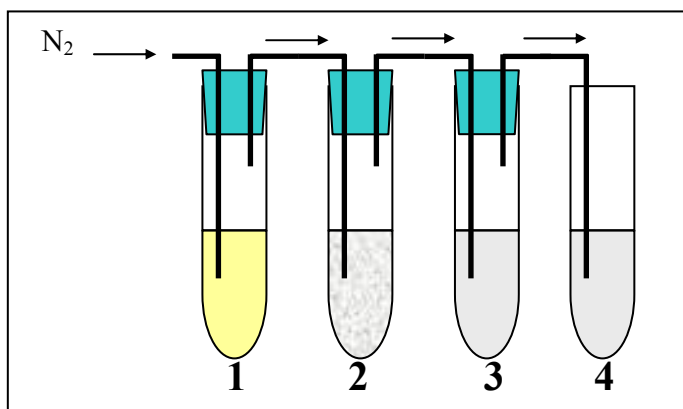


Figura II.7. Esquema utilizado para a produção de diazometano a adicionar à fracção 5.

A adição de uma solução de hidróxido de potássio (KOH) em etanol (cerca de 0,4 g KOH em 10 ml de etanol 96%) ao tubo nº 1 inicia a produção de diazometano, que é arrastado para o tubo nº2 pela corrente gasosa de N_2 .

A solução de diazometano no tubo nº2 é depois adicionada aos *vials* contendo a fracção a metilar. O reagente em excesso é monitorizado visualmente uma vez que a solução mantém a coloração amarelada por várias horas. Se a coloração desaparecer num curto espaço de tempo, o conteúdo do *vial* é seco e adiciona-se mais solução de diazometano (secagem em corrente de azoto). As fracções 5 contendo excesso de diazometano reagiram à temperatura ambiente entre 4 a 6 horas no interior dos *vials* de 2 ml, devidamente capsulados. No fim daquele período o excesso de diazometano é removido das amostras colocando a amostra em contacto com corrente de azoto.

2.3.4. Separação de carbono orgânico e elementar por acção térmica

A medição de carbono orgânico e carbono elementar está dependente da técnica analítica utilizada (Chow et al., 2001). A análise por evolução térmica tem sido utilizada há algumas décadas com o intuito de separar carbono orgânico e carbono elementar. À medida que a

temperatura aumenta, os diferentes compostos presentes nas amostras volatilizam, oxidam ou reagem uns com os outros. A perda de massa ou a quantidade de gases específicos libertados com a temperatura são medidos para quantificar compostos ou grupos químicos específicos em termos da sua massa em carbono.

Uma grande variedade de protocolos tem sido utilizada para amostras atmosféricas e para fontes emissoras (Cadle et al., 1980; Huntzicker et al., 1982; Novakov, 1982; Fung, 1990; Turpin et al., 1990, Chow et al., 1993; Pio et al., 1994-a; Birch et al., 1996). Estes protocolos baseiam-se na oxidação catalítica (Fung, 1990) ou na evolução térmica (Chow et al., 1993; Birch et al., 1996).

2.3.4.1. Oxidação catalítica

O método de oxidação catalítica baseia-se na análise da oxidação da grafite microcristalina e de compostos orgânicos com MnO_2 . Este procedimento utiliza analisadores de carbono com detector de ionização de chama para o CH_4 , resultante da oxidação de CO_2 por conversão catalítica.

Assim, a amostra é colocada sobre um pequeno recipiente de platina contendo MnO_2 e é adicionado HCl (30 μl de 0,02 N) para acidificar a amostra e remover H_2O e CO_2 dos carbonatos presentes. Nesta etapa, algum carbono orgânico é também libertado. De seguida, a amostra é encaminhada para uma zona do forno a 525°C , onde permanece durante cinco minutos, para oxidar o carbono orgânico existente. A amostra é depois sujeita a uma atmosfera de 2,5% de O_2 em He, a 750°C , na presença de MnO_2 , durante três minutos, com o intuito de libertar o carbono elementar aí remanescente (Fung, 1990; Fung et al., 2002).

2.3.4.2. Evolução Térmica

2.3.4.2.a. NIOSH e IMPROVE

Na evolução térmica têm sido utilizados protocolos tais como o TOR-IMPROVE (Chow et al., 1993) e o TOT-NIOSH (Birch et al., 1996), os quais se baseiam na reflectância e na transmitância, respectivamente.

Estes protocolos evoluíram a partir do trabalho desenvolvido por Huntzicker et al. (1982). Estes autores desenvolveram um método no qual a amostra é aquecida em etapas até aos 600°C em Hélio (He), seguido de uma diminuição de temperatura até aos 400°C , adição de

2% de O₂ numa atmosfera de He, e aquecimento a 600°C. Para além disso, utiliza um laser de He-Ne (630 nm) para medir a reflectância da amostra durante o aquecimento. A reflectância atinge um mínimo constante na atmosfera sem O₂ e aumenta rapidamente, quando o O₂ é adicionado e o carbono restante é consumido.

Huntzicker et al. (1982), definiram operacionalmente carbono elementar como a porção de carbono total que é medida após adição de O₂ e quando a reflectância atinge o valor registado antes do aquecimento.

A correcção da pirólise foi implementada por Huntzicker et al. (1982) usando a transmissão de luz através do filtro, o qual se encontra no interior de um forno que é sujeito a 650°C em He e a 750°C numa atmosfera oxidante.

Enquanto o protocolo IMPROVE utiliza o método original de reflectância, o NIOSH adoptou a transmitância para considerar a correcção da pirólise. Enquanto nos protocolos baseados na transmitância o laser interage com a superfície e o interior das partículas e do filtro, na reflectância o laser interage principalmente com a superfície da camada externa das partículas depositadas no filtro, não sendo sensível a fenómenos que ocorram no interior da partícula e principalmente no interior do filtro (Lioussse et al., 1993; Castro, 1997). Esta diferença operacional de actuação é a responsável pela quantificação de carbono pirolisado, permitindo diferenciar o carbono orgânico que seria quantificado como carbono elementar, em virtude destes compostos estarem muitas vezes associados em misturas internas e externas (Castro, 1997).

Os protocolos de temperatura IMPROVE e NIOSH apresentam diferenças na quantificação de carbono orgânico. Enquanto o IMPROVE atinge 550°C no último patamar antes de introdução de O₂ (CO₄), o NIOSH atinge 850°C. Este aumento de temperatura relativamente ao método desenvolvido por Turpin et al. (1990) ocorre com o intuito de detectar as interferências de carbonato de cálcio em operações de mineração onde o NIOSH é utilizado para quantificar os níveis de exaustão de veículos a diesel.

O tempo de residência em cada patamar de temperatura é tipicamente mais longo para análises com IMPROVE do que com NIOSH. O tempo de residência para o IMPROVE difere para cada amostra, para que os picos detectados por detector de ionização de chama (FID) sejam bem definidos. A mudança para o patamar seguinte só é efectuada quando o valor registado se aproxima de zero. O tempo de residência em cada patamar (incluindo a rampa de temperatura) pode variar entre 160 e 580 segundos. Amostras com pouco

material particulado apresentam um tempo médio de análise de 1450 segundos, enquanto amostras com mais material podem necessitar de um tempo de análise até 3400 segundos. Tal como para o IMPROVE, o NIOSH não apresenta explicitamente tempos de residência nos diferentes patamares. Birch et al. (1996) apresentam um tempo total de análise de 840 segundos, com aproximadamente 120 segundos a temperaturas superiores a 800°C na presença de He e nos patamares na presença de O₂. Todos os outros patamares apresentam tempos de residência da ordem dos 60 segundos.

Na Tabela II.8 são apresentadas as temperaturas utilizadas em cada um dos patamares, bem como o tipo de atmosfera a que estão sujeitos.

Tabela II.8. Temperatura e atmosfera utilizadas nos protocolos IMPROVE e NIOSH.

Atmosfera	Patamar	IMPROVE	NIOSH
		Temperatura (°C)	Temperatura (°C)
100% He	CO1	100	250
	CO2	250	500
	CO3	450	650
	CO4	550	850
He+2% O ₂	CE1	550	650
	CE2	650	750
	CE3	800	850

2.3.4.2.b. UA-DAO

No DAO, foi também desenvolvido um sistema termo-óptico de análise de carbono. Muito embora o sistema criado se baseie no modelo proposto por Huntzicker et al. (1982), baseou-se também no trabalho desenvolvido por Turpin et al. (1990), uma vez que se apoia no conceito de transmitância. Na Figura II.8 é apresentado o esquema do sistema desenvolvido no DAO.

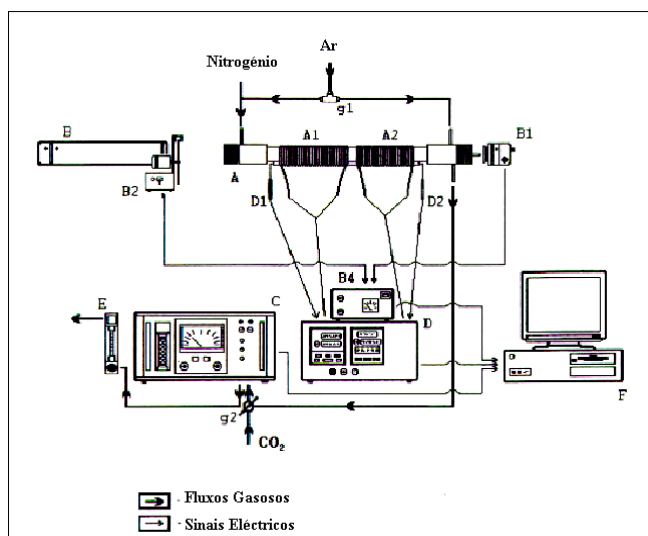


Figura II.8. Esquema do sistema termo-óptico utilizado no DAO da Universidade de Aveiro para a medição de carbono orgânico e carbono elementar.

Legenda da Figura II.8: A- Forno de quartzo (A1-primeira zona de aquecimento; A2-segunda zona de aquecimento); B- Laser (B1-Detector; B2-Pulsador; B4-Transdutor); C- Analisador de CO₂; D- Controlador de Temperatura (D1,2-Termopares); E- Rotâmetro; F- Computador; g1- Electroválvula de três vias; g2- Válvula de três vias (Pio et al., 1994-a; Castro, 1997)

Em termos estruturais o sistema utilizado é, essencialmente, constituído por um tubo de quartzo com duas zonas de aquecimento (A), um laser (B) e o respectivo detector, um analisador de dióxido de carbono (C) e um controlador de temperatura (D).

Na zona A1 do forno de quartzo, ocorre a volatilização sucessiva dos compostos carbonosos, através do aquecimento controlado da amostra. Esta zona pode ser aquecida a intervalos de temperatura controlados até aos 950 °C.

A segunda zona de aquecimento está preenchida com óxido de Cobre II (CuO) e é mantida a uma temperatura de 700 °C durante todo o período de análise. Isto ocorre para que seja efectuada a conversão total a dióxido de carbono (CO₂), de todos os compostos de carbono gasosos libertados na primeira zona de aquecimento.

A análise do CO₂ é efectuada recorrendo a um espectrofotómetro de infravermelhos não dispersivo (C). Este equipamento é sujeito a uma calibração prévia com uma corrente desse gás de concentração conhecida, introduzida pela válvula g2.

Para que seja possível colocar a zona 1 do forno de quartzo a uma temperatura variável e a zona 2 a uma temperatura constante recorre-se a um controlador de temperatura do tipo proporcional integral derivativo.

Com o intuito de solucionar os erros de quantificação de carbono orgânico e elementar, nomeadamente no que diz respeito ao fenómeno de pirólise de carbono orgânico, recorre-se a uma fonte laser He-Ne de 632,8 nm.

Para que seja possível efectuar a medição de carbono orgânico e elementar, procede-se à introdução de secções circulares do filtro (9 mm de diâmetro) contendo o material particulado a analisar, no interior da primeira zona de aquecimento do forno (A1). Normalmente, uma das secções é colocada na vertical e outra é posicionada horizontalmente (Figura II.9 - 'h').

Seguidamente, encaminha-se a corrente de gás inerte (azoto) para a zona 1 do forno de quartzo e introduz-se ar para a zona 2 via electroválvula g1 e através de um tubo interno perfurado (k) que restringe a influência do oxigénio a esta zona de aquecimento.

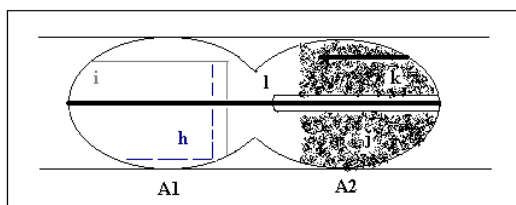


Figura II.9. Detalhe do interior do forno de quartzo utilizado no sistema termo-óptico do DAO.

Legenda da Figura II.9.: h- secções circulares de filtro de fibra de quartzo com material particulado amostrado; i- tubo de quartzo utilizado para colocar amostras; j- enchimento de CuO; k- tubo perfurado para fornecer O₂ à segunda zona de aquecimento; l- vareta de quartzo. (Adaptado de Castro (1997)).

Ao iniciar o aquecimento da primeira zona de aquecimento, ocorre a volatilização do carbono orgânico, seguida pela sua conversão em CO₂ na segunda zona de aquecimento e pela sua medição no analisador. A volatilização do carbono orgânico é acompanhada pela pirólise de parte deste. Este processo é controlado continuamente pela monitorização da intensidade do feixe laser transmitido através do filtro.

A radiação laser emitida pela fonte He-Ne, atravessa a extremidade do forno constituída por uma janela em vidro, seguindo colinearmente com o eixo do forno até atingir a amostra. A radiação transmitida através da amostra é conduzida ao detector através da vareta de quartzo (Figura II.9 - 'l'). De referir que a radiação é devidamente caracterizada pelo pulsador. Este aparelho permite anular as interferências de outras fontes luminosas,

nomeadamente da radiação solar e da radiação produzida pelo aquecimento dos fornos que não são pulsadas.

Quando todo o carbono orgânico está volatilizado, o fluxo de ar e azoto é direccionado para a zona A1 do forno. Nesta ocasião, a temperatura do forno A1 inicia uma nova subida para que ocorra a oxidação e volatilização do carbono elementar, o qual é também convertido a CO_2 .

Este sistema de análise diferencia o carbono particulado em diversas fracções, em consequência das condições operacionais aplicadas às amostras (programa de temperatura e tipo de atmosfera utilizada). A fracção facilmente volátil é constituída pelo carbono orgânico volatilizado até aos 350°C (CO1; CO2). A fracção dificilmente volátil constitui o carbono orgânico volatilizado até aos 600°C em atmosfera inerte (CO3). O carbono pirolisado (CP) é parte integrante do carbono orgânico e é definido operacionalmente como a fracção de carbono que pirolisou durante o aquecimento na atmosfera inerte e é medido aquando da mudança para atmosfera oxidada, até a transmitância atingir o seu valor inicial. O carbono elementar (CE) é definido como a porção de carbono total que é medida após adição de O_2 e a partir do momento em que a transmitância atinge o valor registado inicialmente.

Na Figura II.10 é apresentado o resultado gráfico da utilização do método termo-óptico para uma amostra de Aveiro com as condições operacionais apresentadas na Tabela II.9.

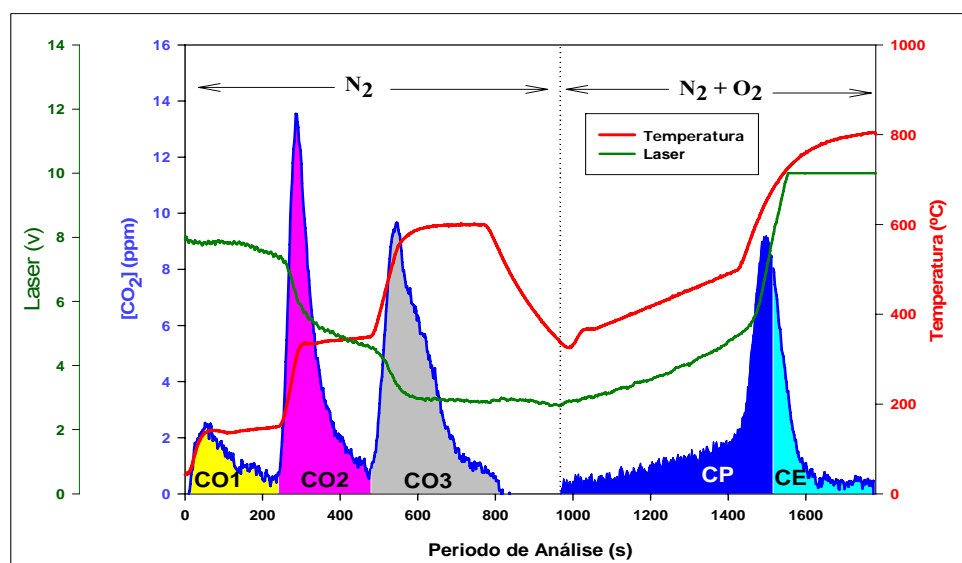


Figura II.10. Termograma característico de uma amostra proveniente de Aveiro.

As condições operacionais utilizadas neste trabalho foram optimizadas com recurso a diversos testes de atmosfera, de caudal, de temperatura, de gama de concentração e tempo de residência.

Inicialmente, optou-se por utilizar uma mistura de He e O₂ na primeira fase de aquecimento até aos 350°C. Verificou-se que esta medida propiciava a recuperação precoce do laser, afectando assim a quantificação de carbono orgânico e carbono elementar. Assim, optou-se por usar exclusivamente gás inerte na primeira fase.

Tabela II.9. Temperatura e atmosfera utilizadas no protocolo do DAO.

Atmosfera	Patamar	Temperatura (°C)	Período de Análise (min)
100% N₂	CO1	150	4
	CO2	350	5
	CO3	600	4
N₂+2% O₂	CE	250	3
	CE	350	1
	CE	500	5
	CE	850	7

Muito embora a utilização de He como gás inerte apresente resultados idênticos aos obtidos usando N₂, verificou-se que o analisador tinha menos problemas de calibração e linearidade com a utilização de N₂, optando-se assim por este gás para efectuar as medições.

Foram também efectuados testes com vários caudais (0,5 ml.min⁻¹; 0,3 ml.min⁻¹; 0,15 ml.min⁻¹), concluindo-se que o caudal de 0,3 ml.min⁻¹ resultava numa melhor definição dos picos das diferentes fracções em análise, permitindo uma integração mais correcta.

Adaptou-se ainda a gama do analisador, consoante a proveniência da amostra. Os testes efectuados demonstraram que as amostras provenientes de AVE, PDD, SIL e KPZ apresentavam níveis elevados de carbono, sendo necessária a utilização da gama analítica de 500 ppm dos analisadores de CO₂. Já as amostras dos locais mais remotos AZO e SOB apresentavam níveis de concentração apenas detectáveis nas gamas analíticas de concentração de 100 ppm dos analisadores de CO₂.

Todas estas adaptações tinham como objectivo melhorar a sensibilidade e reprodutibilidade da técnica.

Calibração, Limites de Detecção e Precisão

A calibração do sistema termo-óptico foi efectuada com recurso à introdução de CO₂ de concentração conhecida no sistema (337 ppm e 80 ppm) e através da análise de porções de filtros de fibra de quartzo (9mm de diâmetro) impregnados com hidrogeno-ftalato de potássio (C₈H₅KO₄) em 3 concentrações distintas (2; 5 e 10 µg µL⁻¹). Este composto, foi seleccionado por apresentar um comportamento semelhante ao material carbonoso, quando sujeito a diferenças significativas de temperatura. A calibração do sistema foi efectuada diariamente.

O limite de detecção na determinação do conteúdo orgânico presente no aerossol está normalmente dependente da sua variabilidade nos filtros brancos. Estes filtros não são sujeitos a amostragem, mas sofrem o tratamento inicial tal como um filtro sujeito a amostragem (nomeadamente, o aquecimento a elevadas temperaturas para eliminar contaminações). De referir que os filtros provenientes de PDD, SIL e SOB não foram sujeitos a aquecimento no laboratório, mas apenas em fábrica. Este procedimento permite avaliar a adsorção de compostos orgânicos voláteis durante o transporte e armazenamento.

Neste trabalho foram analisados 63 filtros brancos com o intuito de avaliar o nível de contaminação (AZO - 15; AVE - 10; PDD - 8; SIL - 8; SOB - 15; KPZ - 7). Os níveis médios de contaminação de filtros por compostos orgânicos variaram de 320 µg (SOB) e 326 µg (PDD) a 599 µg (AZO) e 721 µg (KPZ).

O limite de detecção das medições de carbono orgânico é dependente do desvio padrão obtido em cada filtro branco. Baseado no desvio padrão médio obtido para cada local de amostragem, os limites de detecção da concentração de carbono orgânico (três vezes o desvio padrão) foram os seguintes: AZO – 0,09 µg.m⁻³; AVE – 0,03 µg.m⁻³; PDD – 0,05 µg.m⁻³; SIL – 0,05 µg.m⁻³; SOB – 0,08 µg.m⁻³; KPZ – 0,07 µg.m⁻³.

O limite de detecção do carbono elementar não foi afectado pela contaminação de filtros brancos, mas sim pelo ruído do equipamento analítico (laser e analisador de CO₂). A partir da avaliação dos termogramas verificou-se que valores abaixo de 1 µg eram difíceis de quantificar para filtros com concentração mássica pouco elevada, com a metodologia de análise utilizada. Este valor corresponde em média a um limite de detecção de 0,03 µg.m⁻³ para o carbono elementar.

A precisão da medição por método termo-óptico foi avaliada por análises paralelas de filtros no decurso das primeiras 66 semanas. A média do desvio padrão das medições paralelas é da ordem de 5% para o carbono total na maior parte dos locais de amostragem. Esta média aumenta no caso de SOB e AZO, devido à menor concentração medida para 7% e 12%, respectivamente.

Pressupostos e Limitações do Método

Os pressupostos e limitações do método desenvolvido na UA-DAO foram amplamente explorados por Castro (1997). Este autor aponta os dois seguintes pressupostos como sendo fundamentais a considerar na utilização desta técnica: 1- os coeficientes de extinção do carbono orgânico pirolisado e do carbono elementar volatilizado até que o laser readquire o valor inicial, apresentam resultados iguais ou muito próximos; 2- o coeficiente de extinção não se altera com o aquecimento. Aponta também limitações do método relacionadas com interferências de compostos orgânicos corados e da presença de carbonatos. Esta última interferência foi tomada em consideração neste estudo, sendo analisada de seguida.

Muito embora a presença de carbonatos seja escassa em amostras de partículas atmosféricas (Clarke e Karini, 1992; Pio et al., 1994-b), é necessário tomar algumas medidas para que estes não causem interferências. Essas interferências poderiam ocorrer pela presença de carbonatos no aerossol, bem como pela presença de carbonatos no filtro de fibra de quartzo antes da amostragem. De referir que Pio et al. (1994-b) apresentaram o valor de $0,23 \pm 0,11 \mu\text{g CO}_3^{2-} \text{ cm}^{-2}$ para os filtros não amostrados de fibra de quartzo.

No método termo-óptico a interferência causada pelos carbonatos está relacionada com a sua transformação a CO_2 com o aumento da temperatura. Novakov (1982), Castro (1997), Chow et al. (2001) referiram aproximadamente 600°C , como sendo a temperatura de transformação de carbonatos em CO_2 . Esta temperatura de volatilização está dependente da mistura do carbonato de cálcio com outros materiais (Webb e Kruger, 1970). Estes autores referem que um tipo de dolomite que se decompõe a 750°C na sua forma mais pura volatiliza a 560°C , na presença de NaCl.

A volatilização nas condições operacionais utilizadas (similares a Castro, 1997) pressupõe a transformação de carbonatos em CO_2 a aproximadamente 600°C na atmosfera oxidante resultando na quantificação por excesso de carbono elementar. A mitigação deste possível

efeito por parte dos carbonatos pode ser resolvido por colocação da amostra em contacto com vapores de um ácido forte, como por exemplo ácido clorídrico (HCl). Na presença de vapores do ácido, os carbonatos volatilizam na forma de CO_2 . Castro (1997) testou o efeito do contacto de amostras de partículas atmosféricas com HCl e verificou que ocorreram alterações no comportamento térmico da amostra, embora em pequena escala. Referiu ainda que a utilização de ácido forte pode levar a uma quantificação por defeito de carbono orgânico, uma vez que o ácido afecta também sais de ácidos orgânicos voláteis.

Tendo noção dos possíveis efeitos do ácido clorídrico sobre as amostras atmosféricas, foi utilizada uma solução de 1 Molar deste ácido, durante períodos de tempo relativamente curtos (menos de 1 hora). Este tratamento permite remover pequenas quantidades de carbonatos do filtro. Se contudo o filtro estiver contaminado com grandes quantidades de carbonatos, o procedimento não é totalmente eficaz.

2.3.4.3. Comparação entre protocolos de oxidação e evolução térmica

Uma vez que existe a apresentação de concentrações de carbono presente em aerossol atmosférico por diversos métodos, é necessário saber quais as diferenças expectáveis dos resultados apresentados por cada uma delas. Neste sentido, diversos autores têm efectuado testes de comparação de técnicas de medição (Chow et al., 2001; Schmid et al., 2001; Fung et al., 2002; Park et al., 2005).

Os estudos de comparação efectuados incluíram, entre outros, comparações entre: método termo-óptico baseado na transmitância (TOT) utilizando o protocolo de temperatura NIOSH; método de oxidação catalítica de MnO_2 (TMO) (Park et al., 2005); método termo-óptico baseado na transmitância (TOT) e método termo-óptico baseado na reflectância (TOR), quer com protocolo de temperatura IMPROVE quer NIOSH (Chow et al., 2001); método de oxidação catalítica de MnO_2 (TMO) e método termo-óptico baseado na reflectância, baseado no protocolo de temperatura IMPROVE (Fung et al., 2002); método termo-óptico baseado na transmitância desenvolvido pela UA-DAO e método termo-óptico baseado na reflectância baseado no protocolo de temperatura IMPROVE (Schmid et al., 2001).

De forma geral, as técnicas utilizadas permitem obter níveis de concentração de carbono total próximos ou mesmo iguais. Em termos percentuais foram detectadas variações da ordem de: 1% entre os métodos TMO e TOT-NIOSH para amostras provenientes de área

urbana (Park et al., 2005); 2% para amostras de áreas rurais e 5 a 6% para amostras de áreas urbanas entre os métodos TMO e TOR-IMPROVE (Fung et al., 2002); 8% para amostras de áreas urbanas entre os métodos UA-DAO e TOR-IMPROVE (Schmid et al., 2001).

Os problemas surgem quando se efectua a distinção entre carbono orgânico e carbono elementar. Park et al. (2005), ao analisarem amostras provenientes de área urbana da República da Coreia com os métodos TOT-NIOSH e TMO, verificaram que o carbono orgânico medido era em média 9% superior na segunda técnica do que na primeira. Fung et al. (2002), analisaram amostras de área urbana provenientes da República da Coreia e da China, bem como amostras de áreas não urbanas utilizando os métodos TOR-IMPROVE e TMO. Com os resultados apresentados por estes autores verifica-se que amostras com níveis de concentração de carbono orgânico até $10 \mu\text{g}.\text{cm}^{-2}$ apresentam em média entre 4 e 5% mais de carbono orgânico com o método TMO do que com o método TOR-IMPROVE. Para além disso, os resultados obtidos por Fung et al. (2002) para amostras urbanas com aproximadamente $30 \mu\text{g}.\text{cm}^{-2}$ apresentam em média 11% mais de carbono orgânico com o método TOR-IMPROVE do que com o método TMO.

O carbono elementar apresenta as maiores variações entre métodos de análise. Em média as concentrações de carbono elementar são 20% inferiores com o método TMO relativamente ao método TOT-NIOSH (Park et al., 2005). Outros autores revelam que as concentrações de carbono elementar são menos de metade com o método TOT-NIOSH relativamente ao método TOR-IMPROVE (Chow et al., 2001). Os resultados apresentados por Fung et al. (2002) revelam concentrações de carbono elementar entre 15 a 27% menores com o método TMO, relativamente a TOR-IMPROVE. Verifica-se ainda o mesmo que aconteceu para o carbono orgânico em área urbana altamente poluída, passando o método TMO a apresentar concentrações de carbono elementar 18% superiores relativamente ao método TOR-IMPROVE. Schmid et al. (2001), apresentam concentrações de carbono elementar medidas para amostras urbanas pelo método UA-DAO e o método TOR-IMPROVE. O método UA-DAO estima as concentrações de carbono elementar abaixo do que é apresentado pelo método TOR-IMPROVE. Testes efectuados no decurso deste trabalho com o método UA-DAO e com o método termo-óptico da UA utilizando o programa NIOSH (UA-NIOSH) revelaram concentrações de carbono elementar em média 28% superiores no primeiro método, relativamente ao segundo.

No Capítulo III, são comparados os resultados obtidos em diversas áreas rurais e remotas do Planeta com os obtidos neste trabalho, apesar das diferenças de concentração de carbono orgânico e elementar entre as diversas metodologias.

2.3.5. *Análise Quantitativa e Qualitativa de Compostos Orgânicos no Aerossol Carbonoso*

Uma das técnicas mais amplamente utilizadas na identificação e quantificação de compostos orgânicos em partículas atmosféricas é a cromatografia gasosa-espectrometria de massa (GC-MS). Esta técnica tem sido utilizada na identificação e quantificação de compostos orgânicos no aerossol. Actualmente, a utilização da cromatografia gasosa com detecção por espectrometria de massa está amplamente difundida (Message, 1984; Karasek e Clement, 1988; Kitson et al., 1996; McMaster e McMaster, 1998; Hübschmann, 2001). A cromatografia gasosa é uma técnica de elevada eficiência de separação mas que, por si só, não permite uma identificação inequívoca dos compostos eluídos. Como existe a possibilidade de diferentes compostos apresentarem tempos de retenção muito próximos, a identificação torna-se muitas vezes difícil, ou mesmo impossível, quando ocorre a co-eluição de compostos. Com a utilização da espectrometria de massa este problema pode ser facilmente ultrapassado, visto esta técnica providenciar informação espectroscópica sobre os compostos eluídos.

Este trabalho envolveu a identificação e quantificação por GC-MS das diferentes famílias de compostos orgânicos, presentes em material particulado. Assim, nas secções seguintes são apresentadas informações relevantes sobre: condições de operação do GC-MS; quantificação de compostos orgânicos; diligências para garantir a qualidade dos resultados e identificação dos compostos homólogos das diferentes famílias presentes no aerossol com base na fragmentação por ionização e impacto electrónico.

2.3.5.a. Condições de operação do GC-MS

Ao longo de todo o projecto “CARBOSOL” foram utilizadas as condições de operação do equipamento de GC-MS descritas na Tabela II.10. A operacionalidade do equipamento foi mantida através de um apertado sistema de manutenção, o qual incluía regularmente a troca de “liner”, injeção de solventes (brancos), injeção de padrões e limpezas de fonte iónica.

Tabela II.10. Equipamento e condições de operação para a análise dos compostos orgânicos presentes nas amostras do projecto “CARBOSOL”.

	Equipamento e Condições de Operação
<i>Cromatógrafo Gasoso</i>	GC-Hewlett Packard-6890
<i>Espectrómetro de Massa</i>	MS-Hewlett Packard-7873 (quadrupolo)
<i>Coluna Capilar</i>	Rtx-5MS, 30 m (comprimento), 0,25 mm (diâmetro interno), 0,25 µm (espessura de filme)
<i>Gás de arraste e caudal</i>	Hélio, 1 ml.min ⁻¹
<i>Modo de aquisição</i>	IE 70 eV; 10 scans.s ⁻¹
<i>Vácuo</i>	1,2×10 ⁻⁵ torr
<i>Temperaturas da interface e da fonte iónica</i>	Interface: 250°C Fonte iónica: 230°C
<i>Intervalo de massas analisadas</i>	50-800 m/z
<i>Modo de injeção</i>	“Splitless”
<i>Programa de temperatura</i>	60°C (1 min) 60-80°C (10 °C min ⁻¹) 80-290°C (7°C min ⁻¹) 290°C (30 min)

2.3.5.b. Quantificação de compostos orgânicos

Os resultados analíticos obtidos pela adição de padrões internos, imediatamente após todas as etapas de preparação da amostra e imediatamente antes da análise, permitem o controlo da aplicação da amostra (e.g. injeção) e da manipulação da amostra por parte do equipamento (Funk et al., 1995).

Neste trabalho foram utilizados como padrões internos o Tetracosano D50 (PTD50) e o *p*-Terfenil (PTRF) (Tabela II.E Apêndice II-2). Estes compostos têm sido utilizados para este fim em diversos estudos sobre aerossóis atmosféricos (Mazurek et al., 1991; Stephanou e Stratigakis, 1993; Abas e Simoneit, 1996; Gogou et al., 1998; Azevedo et al., 1999; Alves, 2001). Enquanto o PTRF foi utilizado para a quantificação da fracção correspondente aos compostos aromáticos, o PTD50 foi utilizado na quantificação dos compostos identificados nas restantes fracções.

Os padrões internos foram adicionados conjuntamente em soluções de concentração entre 6 ng.µl⁻¹ e 12 ng.µl⁻¹ em *n*-hexano e piridina, respectivamente. Para as fracções, não

derivatizadas, foi adicionada a primeira solução; para as fracções derivatizadas foi adicionada a segunda. Os níveis de concentração de padrões internos injectados em GC-MS normalmente não excederam aproximadamente as 6 ng.µl⁻¹.

Foram também preparadas diferentes soluções com 70 padrões das diferentes famílias em análise (Apêndice II-2 Tabelas II.F a II.J) usando principalmente solventes como o *n*-hexano e metanol. A injeção destas soluções de padrões com concentrações entre 10 ng.µl⁻¹, 20 ng.µl⁻¹ e 40 ng.µl⁻¹ (no caso dos aromáticos concentrações entre 1 ng.µl⁻¹, 7 ng.µl⁻¹ e 15 ng.µl⁻¹) conjuntamente com os padrões internos permitiram efectuar a calibração do equipamento, através do cálculo de factores de resposta relativos (FRR) dos compostos individuais de acordo com a equação seguinte (Mazurek et al., 1987; E.P.A., 1999):

$$FRR_x = \frac{Massa_{PI}}{Área_{PI}} \times \frac{Área_x}{Massa_x} \quad \text{Equação II.6,}$$

correspondendo: FRR_x ao factor de resposta relativo para o composto padrão X; Área_{PI} e Área_x às áreas obtidas para o padrão interno e o composto padrão X, respectivamente; e Massa_{PI} e Massa_x às massas injectadas de padrão interno e composto padrão X, respectivamente.

A quantificação dos diferentes compostos identificados foi efectuada aplicando o FRR médios obtidos para os padrões e resolvendo a Equação II.6 em ordem ao termo Massa_x.

Nos casos em que não se dispunha de padrões equivalentes aos compostos identificados foram utilizados FRR médios da classe de compostos em que o respectivo composto está inserido. Nos casos em que não foi injectado qualquer composto de determinada classe assumia-se que o FRR igualava a unidade.

A determinação da concentração atmosférica dos compostos quantificados foi efectuada com recurso à subtracção dos níveis de massa determinados nos brancos, à consideração das áreas de filtros amostradas e à divisão pelo volume que passou pelo filtro durante a amostragem.

Para que fosse possível tomar em consideração, no cálculo de concentração atmosférica dos diferentes compostos, os níveis existentes nos filtros não amostrados (filtros “brancos”) estes foram sujeitos ao mesmo procedimento que as amostras de material particulado atmosférico (Tabela II.11).

Tabela II.11. Massa média total quantificada nos brancos e amostras dos diferentes locais afectos ao projecto “CARBOSOL”.

Local	Massa média total quantificada no branco ($\mu\text{g.filtro}^{-1}$)	Massa média total quantificada na amostra ($\mu\text{g.filtro}^{-1}$)
AZO	50,2	226
AVE	120	2308
PDD	53,9	330
SIL	29,5	485
SOB	47,9	174
KPZ	86,2	1519

Na generalidade, os “brancos” apresentam entre $29,5 \mu\text{g.filtro}^{-1}$ (SIL) e $120 \mu\text{g.filtro}^{-1}$ (AVE) de material orgânico extraível e quantificável. As amostras analisadas apresentam, por sua vez, entre $174 \mu\text{g.filtro}^{-1}$ (SOB) e $2308 \mu\text{g.filtro}^{-1}$ (AVE). Assim, a quantidade total de material extraído e quantificável nos brancos corresponde entre 5% (AVE) e 33% (SOB) do que foi obtido para as amostras (Tabela II.11).

As classes de compostos orgânicos nos filtros “brancos” dos diferentes locais revelam, na generalidade, quantidades mais elevadas para ftalatos (entre $8,3 \mu\text{g.filtro}^{-1}$ (SIL) e $38 \mu\text{g.filtro}^{-1}$ (AVE)), fenóis (entre $2,0 \mu\text{g.filtro}^{-1}$ (PDD) e $32 \mu\text{g.filtro}^{-1}$ (AVE)) e alcenos (entre $2,0 \mu\text{g.filtro}^{-1}$ (SIL) e $35 \mu\text{g.filtro}^{-1}$ (KPZ)). Nestas classes os compostos mais abundantes incluem ftalato dibutílico, ftalato diisobutílico, ftalato diisooctílico, 2,4-di-tert-butil-fenol, 2,6-di-tert-butil-4-metil-fenol, e alcenos C_{16} e C_{18} .

Para além destas classes, foram também detectadas outras oito classes de compostos, em quantidades significativamente menores ($< 8 \mu\text{g.filtro}^{-1}$). Dentro destas, de referir os *n*-alcanos (C_{13} – C_{32}), *n*-alcanóis (C_{12} – C_{26}) e ácidos *n*-alcanóicos na forma de ésteres metílicos (C_{16} e C_{18}), em virtude de serem objecto de estudo deste trabalho.

Os diferentes contaminantes identificados derivam, provavelmente, de plásticos e lubrificantes utilizados no armazenamento e manipulação de solventes, bem como dos procedimentos de amostragem, transporte e processamento em laboratório das amostras (Zheng et al., 1997; Fang et al., 1999).

Esta ordem de diferença mássica entre brancos e amostras confirma que as metodologias laboratoriais foram suficientemente sensíveis e precisas e que os filtros brancos apresentam

níveis baixos de compostos orgânicos, não interferindo na quantificação dos diferentes compostos orgânicos presentes no aerossol.

2.3.5.c. Precisão e limites de detecção

A precisão da técnica cromatográfica foi avaliada através de injeções consecutivas da mesma amostra ou de soluções de padrões. No caso das amostras, foram injectadas duas vezes, sete das fracções 1 obtidas para AVE. No caso dos compostos padrão foram injectadas mais de duas vezes cada solução contendo diferentes classes de compostos utilizadas para a determinação de FRR acima referidos.

Enquanto que para as amostras o desvio padrão relativo apresenta valores da ordem de 2% (0,1% – 5,5%), as diferentes classes de padrões apresentam valores médios de 8% (4,3% – 16%). Assim, tendo em atenção as diferentes situações de injeção, considera-se que a precisão da técnica se encontra no intervalo dos dois valores médios obtidos (2 a 8%).

O limite de detecção do GC-MS foi determinado com base em cromatogramas adquiridos com a injeção das soluções de padrões internos (Carvalho, 2003). Este parâmetro foi calculado através da razão entre o desvio padrão médio absoluto do ruído da linha de base na região dos compostos que se pretendem determinar multiplicado por três, e o volume médio de ar amostrado para a área extraída com solventes. Os volumes médios de ar amostrado variaram entre 875 m³ (KPZ) e 6312 m³ (AZO) (Apêndice II-3, Tabela II.L) e o desvio padrão médio do ruído da linha de base das injeções de padrões internos, considerando um factor de 3, atingiu 114 pg. Assim, o limite de detecção médio relativamente ao PTD50 é de 0,1 pg.m⁻³ para todas as amostras. Para além disso, considerando que o limite de quantificação corresponde a 10 vezes o desvio padrão médio absoluto, verifica-se que, relativamente ao PTD50, o valor mínimo para quantificação de um composto é de 0,3 pg.m⁻³ para todas as amostras (Thomsen et al., 2003).

2.3.5.d. A espectrometria de massa e a identificação de compostos orgânicos

Na Tabela II.12 é apresentado um resumo de informação relevante para a identificação das séries homólogas das diferentes famílias de compostos identificadas no aerossol por GC-MS, com base na fragmentação característica.

Tabela II.12. Informação relevante para a identificação das séries homólogas de compostos identificados no aerossol por GC-MS com base na fragmentação característica.

Número Carbonos	<i>n</i> -Alcanos (M ⁺)	<i>n</i> -Aldeídos, <i>n</i> -Cetonas (M ⁺)	<i>n</i> -Alcanóis TMS (M-15)	Ácidos <i>n</i> -Alcanóicos ME (M ⁺)
12	170	184	243	214
13	184	198	257	228
14	198	212	271	242
15	212	226	285	256
16	226	240	299	270
17	240	254	313	284
18	254	268	327	298
19	268	282	341	312
20	282	296	355	326
21	296	310	369	340
22	310	324	383	354
23	324	338	397	368
24	338	352	411	382
25	352	366	425	396
26	366	380	439	410
27	380	394	453	424
28	394	408	467	438
29	408	422	481	452
30	422	436	495	466
31	436	450	509	480
32	450	464	523	494
33	464	478	537	508
34	478	492	551	522
Iões na TIC	57, 71, 85, 99	<i>n</i> -Cetonas 58, 59, 85 <i>n</i> -Aldeídos 44, 82	75, 103	74, 87

(TMS) – trimetil-silil; (ME) –éster metílico; (TIC) – corrente iónica total; (M⁺) – ião molecular.

2.3.6. Metodologias de Análise Utilizadas pelos Parceiros “CARBOSOL”

Porções de filtro de material particulado foram também analisadas no “Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l’Environnement” (iões inorgânicos e carboxilatos leves), no “Institute for Analytical Chemistry –Vienna University of Technology” (levoglucosano, celulose e HULIS), na “University of Veszprém” (WSOC e HULIS) e “University of Heidelberg” (^{210}Pb e ^{14}C).

^{210}Pb

Este parâmetro foi analisado por espectrometria- γ de acordo com o trabalho desenvolvido por Wagenbach et al. (1988). Não são esperadas quaisquer interferências causadas pela amostragem e pelo armazenamento para este marcador de aerossol secundário. A incerteza analítica desta técnica varia 5% nos locais montanhosos com condições de fundo e 3% nos locais continentais a baixas altitudes.

Iões Inorgânicos e Carboxilatos

Uma pequena porção de filtro (1 a 3 cm^2) foi extraída com água ultra-pura. O extracto líquido foi analisado relativamente a iões inorgânicos e orgânicos (carboxilatos leves) por cromatografia iónica. Para os catiões foi utilizado um cromatógrafo Dionex 500 equipado com uma coluna CS12. Para o sódio, amónio, potássio, magnésio e cálcio o limite de detecção é próximo de 1 ng.m^{-3} . Para os aniões foi utilizado um cromatógrafo iónico Dionex 600 equipado com uma coluna AS11 e com um gradiente quaternário de eluentes (H_2O , NaOH a 2,5 e 100 mM, e CH_3OH) seguindo Ricard et al. (2002). Para os iões inorgânicos mais relevantes, como o nitrato, sulfato e cloro o limite de detecção é próximo de 1 ng.m^{-3} .

A determinação de monocarboxilatos incluiu o formato (HCOO^-), lactato ($\text{CH}_3\text{CHOHCOO}^-$), acetato (CH_3COO^-), glicolato ($\text{CH}_2\text{OHCOO}^-$), propionato ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$) e glioxilato (CHOCOO^-). Os dicarboxilatos incluem o oxalato ($\text{OOC}^- \text{COO}^-$), malato ($\text{OOCCH}_2\text{CHOHCOO}^-$), malonato ($\text{OOCCH}_2\text{COO}^-$), succinato ($\text{OOC}^- (\text{CH}_2)_2 \text{COO}^-$), glutarato ($\text{OOC}^- (\text{CH}_2)_3 \text{COO}^-$) e tartarato ($\text{OOC}^- (\text{CHOH})_2 \text{COO}^-$). Para todos os carboxilatos o limite de detecção é próximo de 1 ng.m^{-3} .

WSOC

A determinação de WSOC é efectuada com recurso à colocação de uma porção de filtro ($4,54 \text{ cm}^2$) em 25 ml de água ultra-pura durante 2 horas. Os conteúdos de carbono total da fracção extraída do filtro e de uma porção não extraída de iguais dimensões são analisadas por um analisador TOC Astro 2100. A determinação envolve queima catalítica a 680°C em O_2 , seguido de detecção do CO_2 libertado por infra-vermelhos não dispersivo. O conteúdo de WSOC foi determinado pela diferença das duas medições. O limite de detecção das medições de carbono total foi de $2 \text{ } \mu\text{gC}$, correspondendo a um limite de detecção aproximadamente entre 50 e 100 ng.m^{-3} .

HULIS

As concentrações de HULIS foram determinadas medindo a absorvância dos extractos com um espectrofotómetro UV-VIS a 250 – 350 nm e considerando a qualidade dos resultados através da razão I_{250}/I_{350} . Os extractos foram diluídos ou pré-concentrados consoante a necessidade, para obter valores de absorção dentro da gama de calibração (entre 0,3 e 0,9 no comprimento de onda de 250 nm e 0,05 e 0,15 no comprimento de onda de 350 nm). Para a calibração, os valores de absorção foram comparados com os resultados obtidos por medições gravimétricas seguidas por isolamento de HULIS de acordo com o método desenvolvido por Varga et al. (2001) em amostras colhidas nos mesmos locais. Os limites de detecção variaram entre 20 e 50 ng.m^{-3} , dependendo dos volumes de ar amostrados.

Uma nova metodologia baseada na combinação de dois passos de separação (polaridade e acidez) com um detector universal (índice de refracção) para a diferenciação eficiente de carbono orgânico da HULIS da matriz, foi utilizada na “Technical University of Vienna”. Esta metodologia foi utilizada para determinar HULIS extraída com água e HULIS extraída com uma solução 0,1 M de NaOH.

Celulose

A celulose foi determinada com base no trabalho desenvolvido por Kunit e Puxbaum (1996). Primeiramente, a celulose é hidrolisada enzimaticamente a D-glucose usando duas enzimas (celulase e celobiase). A enzima celulase hidrolisa a celulose a dímeros de glucose (celbiose) e glucose. A enzima celobiase hidrolisa a celbiose a 2 unidades de glucose. Num segundo passo, a D-glucose é determinada por espectrofotometria UV-VIS (Unicam

5625) com o teste Boehringer Mannheim GmbH. O limite de detecção (3 vezes o desvio padrão do branco) varia entre 3,5 ng.m⁻³ em PDD e 7,7 ng.m⁻³ em KPZ.

Nos resíduos vegetais, enquanto uma parte da celulose se encontra facilmente acessível – celulose isolada, outra parte da celulose está encapsulada pela lenhina, não estando directamente acessível às enzimas. No projecto “CARBOSOL” foram obtidas concentrações de celulose isolada. Os investigadores austríacos participantes no projecto “CARBOSOL” indicam um factor de conversão de 1/0,72 para estimar a celulose total a partir da celulose livre e um factor de 2 para estimar os resíduos vegetais a partir da celulose total (Puxbaum e Tenze-Kunit, 2003).

Anidro-Açúcares

Para o levoglucosano, fracções do filtro entre 1 e 5 cm² foram extraídas com 3ml de água ultra-pura em banho de ultra-sons (20 min). Amostras de 100 µl foram analisadas por cromatografia iónica equipado com uma coluna DIONEX CarboPack PA 1 (250x4 mm). O eluente utilizado foi um gradiente de NaOH de 30 a 40 mM a um caudal de 1 ml.min⁻¹. A detecção foi efectuada por amperometria pulsada usando um eléctrodo de ouro. Para limpar o sistema utiliza-se uma solução 250 mM de NaOH durante 5 min depois de cada determinação. O tempo de determinação (incluindo regeneração) foi de 35 min.

¹⁴C

Foi desenvolvido um sistema para combustão controlada de filtros de aerossol em corrente de gás com remoção do CO₂ do gás de combustão e subsequente análise de ¹⁴C. A combustão de fracções de filtros sem carbonatos numa corrente de gás dinâmica seguida por espectrometria de massa por aceleração ocorreu na “Technical University of Vienna” e resultou em valores de pmC (percentagem de carbono moderno) do conteúdo total de carbono orgânico. Para potencialmente permitir a separação de CO e CE o *design* do sistema foi adaptado à técnica utilizada na Universidade de Aveiro para determinar diferentes fracções de carbono.

O sistema de preparação da amostra foi cuidadosamente preparado através da medição de materiais padrão. Foi determinado um branco do sistema de 64±1 µgC com 81±3 pmC, resultando numa incerteza global do valor de ¹⁴C abaixo de 5% para amostras > 500µgC.

2.3.7. Trajectórias Retrógradas

Para o posto de amostragem AVE foram recolhidas as trajectórias retrógradas com recurso à utilização do modelo “Hysplit” (“Hybrid-Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory”) desenvolvido pelo “Air Resources Laboratory” do “National Oceanographic and Atmospheric Administration” (NOAA). Este software permite, a partir de uma base de dados meteorológicos, determinar trajectórias, passadas ou futuras, de massas de ar a diversas altitudes. As trajectórias modeladas são obtidas a partir de um modelo de escala sinóptica, isto é, a orografia do terreno não é tida em consideração. Neste estudo foram recolhidas as trajectórias das massas de ar a 200 e 2000m de altitude que chegavam ao posto de amostragem, de doze em doze horas (00:00 e 12:00) e durante o primeiro ano de amostragem (Junho de 2002 a Julho de 2003).

III) RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise de resultados subsequente, é efectuada considerando o Verão como o período que abrange os meses entre Abril e Setembro, e o Inverno como o período que abrange os seis meses restantes do ano. Todas as concentrações determinadas são apresentadas em condições padrão (0°C e 1 atm), para ter em consideração a variação da massa com a altitude. Todos os valores unitários apresentados após o sinal \pm representam desvio padrão.

3.1 DADOS METEOROLÓGICOS E TRAJECTÓRIAS RETRÓGRADAS

Durante todo o período de amostragem foram medidos nos locais portugueses parâmetros meteorológicos. A temperatura média de todo o período de amostragem é de $13,8 \pm 3$ °C e $17,4 \pm 1$ °C para AVE e AZO, respectivamente. A amplitude térmica medida em AVE (-2,7 a 32°C) é superior à medida em AZO (8,3 a 27 °C), apresentando, a primeira localização, em algumas ocasiões, temperaturas negativas. Sazonalmente, as temperaturas médias são superiores no decurso do Verão (AZO: $19,0 \pm 2$ °C; AVE: $16,8 \pm 3$ °C) (Abril a Setembro) relativamente ao Inverno (AZO: $15,8 \pm 1$ °C; AVE: $10,9 \pm 3$ °C) (Outubro a Março), para os dois locais.

A humidade relativa média percentual para todo o período de amostragem varia entre $80 \pm 12\%$ e $83 \pm 7\%$ para AVE e AZO, respectivamente. Sazonalmente, a humidade relativa é, em média, ligeiramente superior no decurso do Inverno (AZO: $83,2 \pm 7\%$; AVE: $81,6 \pm 12\%$) relativamente ao Verão (AZO: $82,8 \pm 7\%$; AVE: $79,3 \pm 12\%$).

A velocidade do vento média para todo o período de amostragem varia entre $1,5 \pm 1$ m.s⁻¹ e $5,3 \pm 3$ m.s⁻¹ em AVE e AZO, respectivamente. As velocidades máximas medidas em AZO (55 m.s⁻¹) são aproximadamente 5 vezes superiores às medidas em AVE (12 m.s⁻¹), indicando uma influência maior deste parâmetro, no local de amostragem na ilha Terceira.

A direcção do vento no decurso do período de amostragem apresenta-se, primordialmente, de Norte e Sudeste em AVE e entre Noroeste e Nordeste em AZO. Sazonalmente, enquanto no Verão o vento se apresenta, principalmente, de Norte e Noroeste nos dois locais, durante o Inverno o vento apresenta-se, maioritariamente, de Norte e Sudeste em AVE e de Oeste e Este em AZO.

Os dados de precipitação e de radiação solar estão apenas disponíveis para AVE. A soma da precipitação ocorrida durante todo o período de amostragem atinge 1121 mm.H₂O. Desta precipitação, aproximadamente 73% ocorreu no decurso do Inverno. Os máximos de

precipitação medidos em períodos de 15 minutos atingiram 40 mm.H₂O durante o Verão e 22 mmH₂O durante o Inverno. Durante as 104 semanas de amostragem, ocorreram fenómenos de precipitação em 46 semanas, das quais a soma da precipitação atingiu mais de 10 mm.H₂O em cerca de 26 semanas. A radiação solar média para todo o período de amostragem é igual a 134 W.m⁻².

Para AVE, foram também determinadas as trajectórias retrógradas das massas de ar a 200 e 2000m de doze em doze horas (00:00 e 12:00) entre Julho de 2002 e Junho de 2003. As principais zonas de proveniência de massas de ar foram diferenciadas em diferentes sectores (A a G), de acordo com as características apresentadas na Tabela III.1 e na Figura III.1 (Caseiro, 2003). Os sectores A, B e C contribuíram com a maior parte das massas de ar nas duas altitudes, ao longo do primeiro ano de amostragem. Sazonalmente, enquanto no Verão os mesmos sectores foram identificados, no Inverno, para além dos sectores A e B surge, também o sector E, como sendo um dos principais responsáveis pelas massas de ar que chegam ao local de amostragem.

No Apêndice III-1 são apresentadas as Figuras III.A a III.G, com variações semanais dos diferentes parâmetros meteorológicos e das trajectórias retrógradas.

Tabela III.1. Definição das características dos diversos sectores de proveniência das massas de ar (Caseiro, 2003).

Sector	Características
<i>A</i>	Massas de ar provenientes directamente do Atlântico Norte, sem passar por terra.
<i>B</i>	Massas de ar provenientes do Atlântico Norte, passando pelo Noroeste da Península Ibérica, ou pelo Golfo da Gasconha.
<i>C</i>	Massas de ar originárias do Mar do Norte ou das ilhas Britânicas. Podem passar pelo Noroeste de França, o Golfo da Gasconha e o Norte da Península Ibérica.
<i>D</i>	Massas de ar originárias da Europa continental
<i>E</i>	Massas de ar originárias da Península Ibérica e do Mediterrâneo.
<i>F</i>	Massas de ar provenientes do continente Africano (Sara).
<i>G</i>	Massas de ar provenientes da costa Atlântica africana, ou do oceano Atlântico ao longo das Canárias, passando pelo Sul de Portugal.

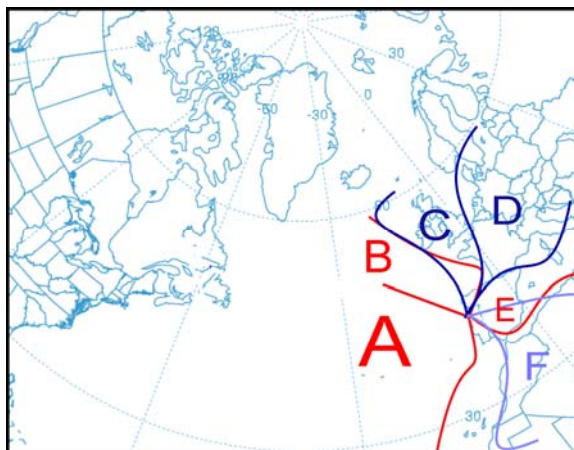


Figura III.1. Definição dos sectores de origem das massas de ar (Caseiro, 2003).

3.2. VARIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE OZONO, MONÓXIDO DE CARBONO E RADÃO

No decurso do período de amostragem, foram ainda utilizados em AVE analisadores de ozono, monóxido de carbono e radão (Capítulo II). A variação diária e sazonal observada para o monóxido de carbono parece ser inversa à do ozono (Figuras III.2 e III.3). O ozono é o precursor fotoquímico dos radicais hidroxilo (OH) na troposfera, que quando presentes em reacção, removem a maior parte dos gases de origem biogénica e antropogénica da atmosfera. Muito embora a reacção de radicais OH seja o mecanismo primário da remoção atmosférica de monóxido de carbono, as reacções de oxidação de monóxido de carbono, na presença de concentrações suficientes de óxidos de azoto, também levam à produção de níveis consideráveis de ozono (Riga-Karandinos e Saitanis, 2005). Assim, enquanto as concentrações de monóxido de carbono atingem máximos de concentração durante o Inverno e durante a noite, o ozono atinge os máximos de concentração durante o Verão e durante a tarde.

Os processos da camada limite atmosférica e os parâmetros meteorológicos têm também um papel importante na variabilidade das concentrações de ozono e monóxido de carbono.

No caso do ozono, com o nascer do sol a camada limite atmosférica aumenta permitindo que o ar atmosférico das altitudes mais baixas (mais pobre em ozono) se misture com o das altitudes mais elevadas (mais rico em ozono). A acrescer a isso, as concentrações de O₃ são também influenciadas pela ocorrência de reacções de foto-oxidação envolvendo NO₂. Nos meses em que a radiação e a temperatura atingem valores médios mais elevados e ocorre

menor pluviosidade, as variações da concentração de ozono são mais pronunciadas (Março a Setembro) (Figura III.2).

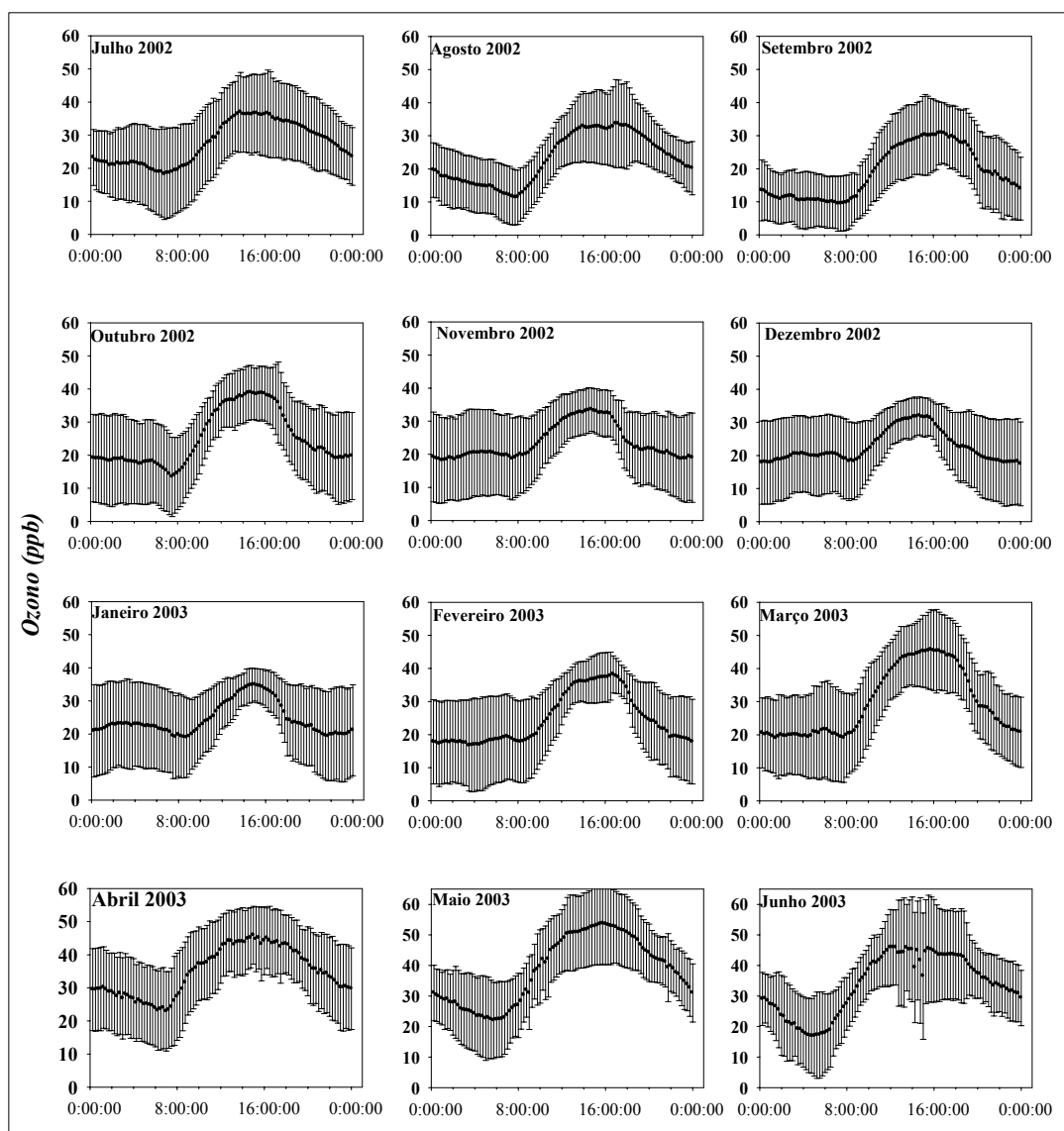


Figura III.2. Variação diária das concentrações médias de ozono durante o primeiro ano de amostragem em AVE (uma barra de erros representa um desvio padrão).

No caso do monóxido de carbono, com o cair da noite as emissões resultantes da combustão doméstica para aquecimento e de fontes móveis aumentam e a camada limite torna-se menos espessa. A redução da espessura da camada limite leva a que não ocorram misturas entre as camadas mais baixas e mais altas da troposfera. Este fenómeno impede que os poluentes se diluam resultando no aumento ainda mais significativo da concentração do composto em causa (Figura III.3).

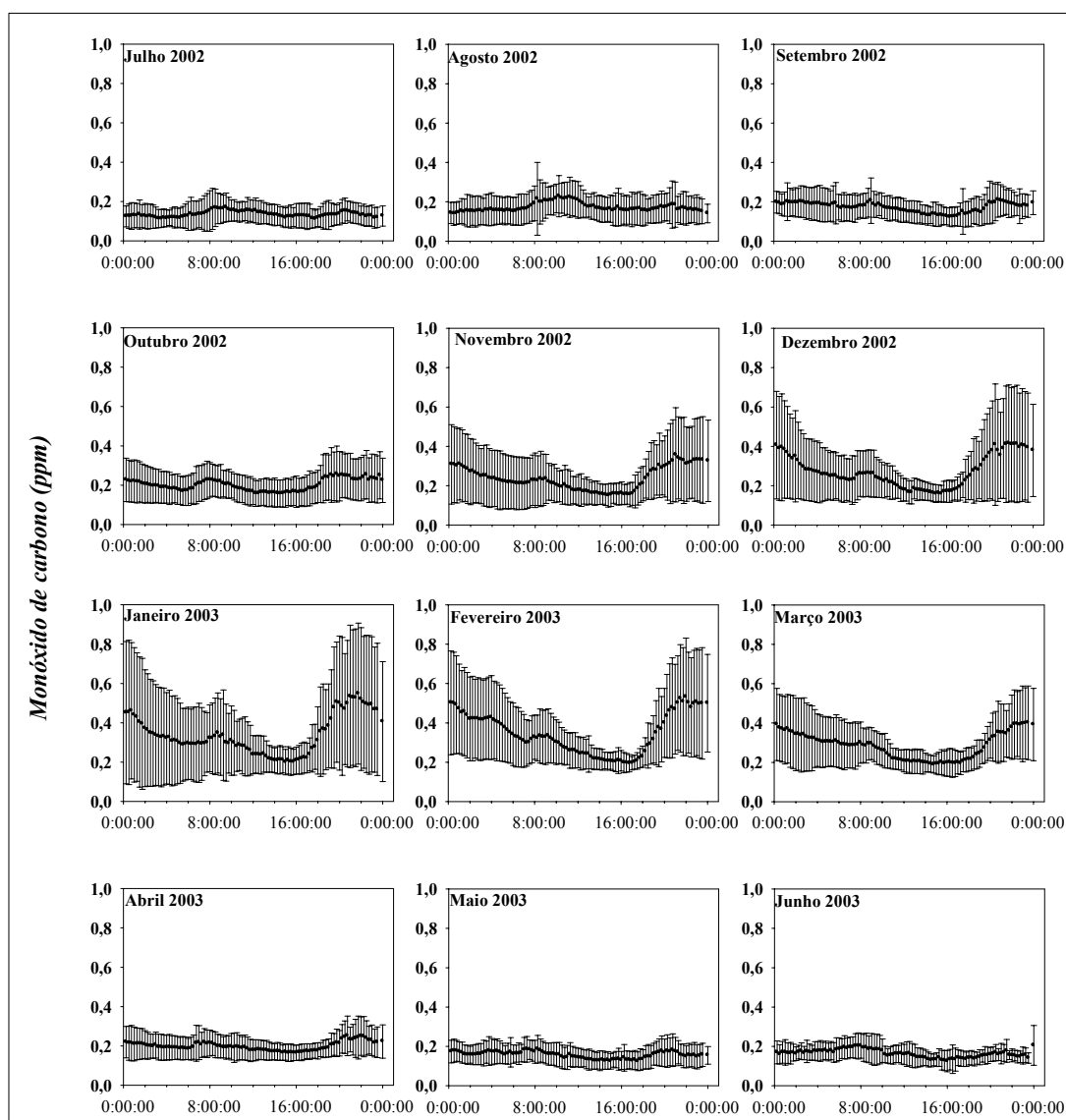


Figura III.3. Variação diária das concentrações médias de monóxido de carbono durante o primeiro ano de amostragem em AVE (uma barra de erros representa um desvio padrão).

A comparação da variação diária de monóxido de carbono e ozono sugere que durante os períodos em que a contribuição das reacções fotoquímicas é baixa (madrugada e durante a noite), a redução de ozono resulta do consumo de ozono quando as emissões urbanas são misturadas com as descargas de monóxido de carbono, originado por actividades antropogénicas (Riga-Karandinos e Saitanis, 2005).

As concentrações médias totais de ozono e monóxido de carbono atingem $26,8 \pm 11,6$ ppb e $0,2 \pm 0,1$ ppm, e os máximos diários nunca excederam 88,6 ppb para o ozono e 1,5 ppm para o monóxido de carbono. Os valores médios de ozono estão de acordo com o intervalo

de valores médios referidos por Seinfeld e Pandis (1998) para áreas remotas da Europa (20 e 45 ppb).

Na Figura III.4 é apresentada a variação diária das concentrações médias de radão durante a maior parte do período de amostragem. O padrão de variação de concentração do radão na atmosfera é semelhante ao do monóxido de carbono, ocorrendo máximos de concentração durante o período nocturno e, principalmente, durante o Inverno (Outubro a Março). Assim, a diminuição da camada de mistura para além de influenciar as concentrações de monóxido de carbono tem também uma clara influência nas concentrações de radão. Essa influência resulta da menor mobilidade das massas de ar durante a noite e a consequente acumulação de poluentes. De salientar, que o radão é emitido de forma contínua e a uma taxa constante pelo solo, tornando-se assim um indicador valioso do mecanismo de dispersão da poluição atmosférica.

Na Figura III.5 é apresentada a variação semanal da concentração de radão. Tal como esperado, as concentrações menos elevadas são medidas quando o vento provém predominantemente de quadrantes de oeste (Noroeste a Sudoeste) (e.g. Outubro 02- semana 17^a; Dezembro 02- semana 25^a e semana 26^a; Janeiro 03- semana 27^a, Fevereiro 03- semana 35^a, Abril 03- semanas 41^a e 42^a). Já os máximos de concentração média semanal de radão ocorrem quando o vento é, predominantemente, de Norte ou de Sudeste (e.g. Setembro 02- semana 13^a, Outubro 02- semana 14^a, Novembro 02- semana 19^a, Dezembro 02- semana 23^a, Janeiro 03- semanas 29^a a 31^a) (Apêndice III-1, Figura III.E).

A relação entre as trajectórias retrógradas e a concentração de radão apresenta-se também concordante. Assim, as concentrações de radão são menores quando as massas de ar têm origem oceânica (eg. Setembro 02- semana 11^a; Outubro 02- semana 17^a; Novembro 02- semanas 20^a e 21^a, Dezembro 02- semana 26^a e 27^a, Janeiro 03- semana 32^a).

Para os outros sectores é mais difícil estabelecer uma relação com as concentrações de radão. No entanto, de referir que a origem predominante de massas de ar nos sectores D ou E resulta em concentrações mais elevadas de radão (Setembro 02- semana 13^a, Outubro 02- semanas 14^a e 15^a, Novembro 02- semana 19^a, Janeiro 03- semana 29^a a 33^a, Março 03- semana 37^a). As massas de ar originárias nos sectores G e F não se relacionam com as concentrações de radão (Apêndice III-1, Figuras III.F e III.G).

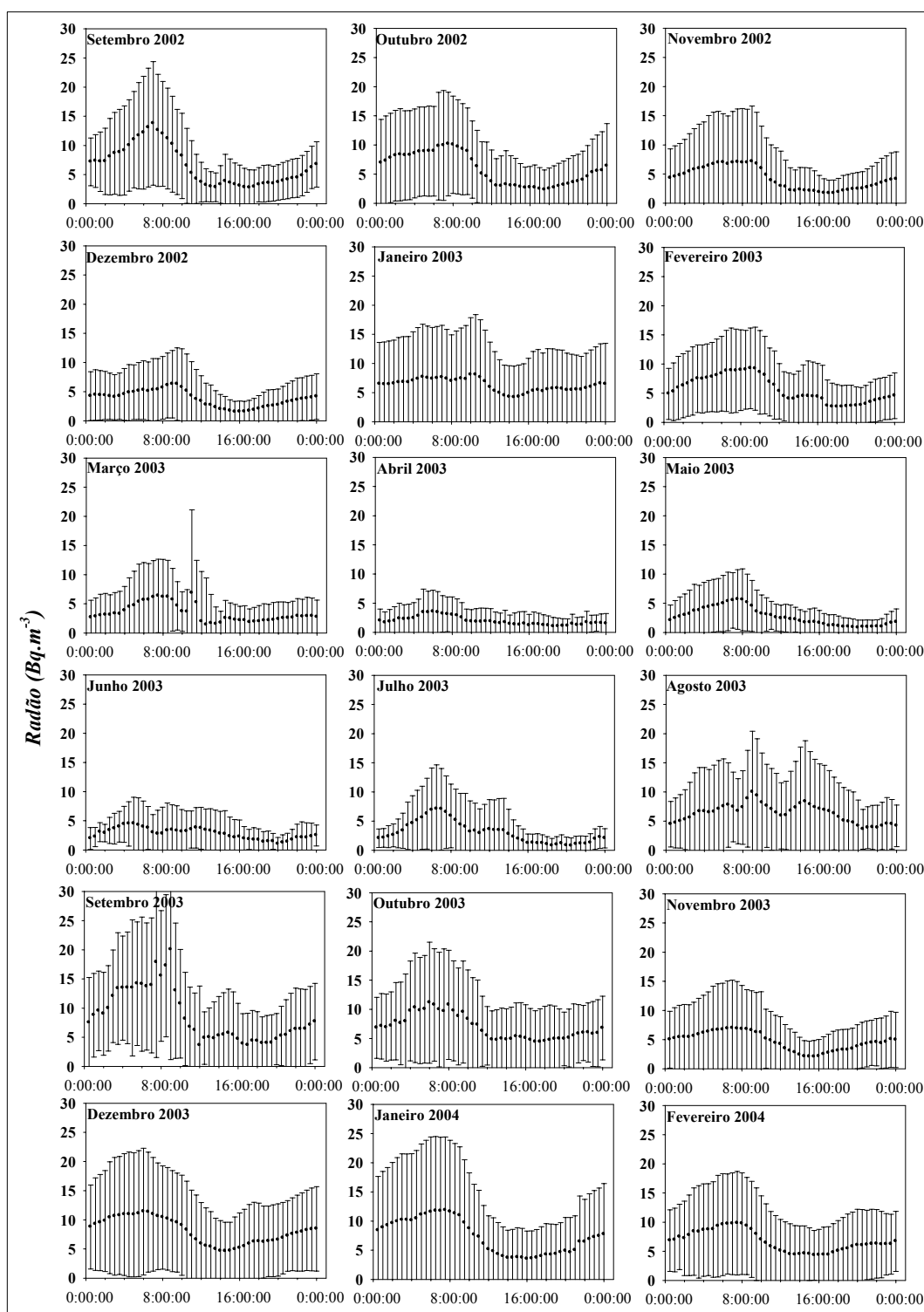


Figura III.4. Variação diária das concentrações médias de radão durante a maior parte do período de amostragem em AVE (uma barra de erros representa um desvio padrão).

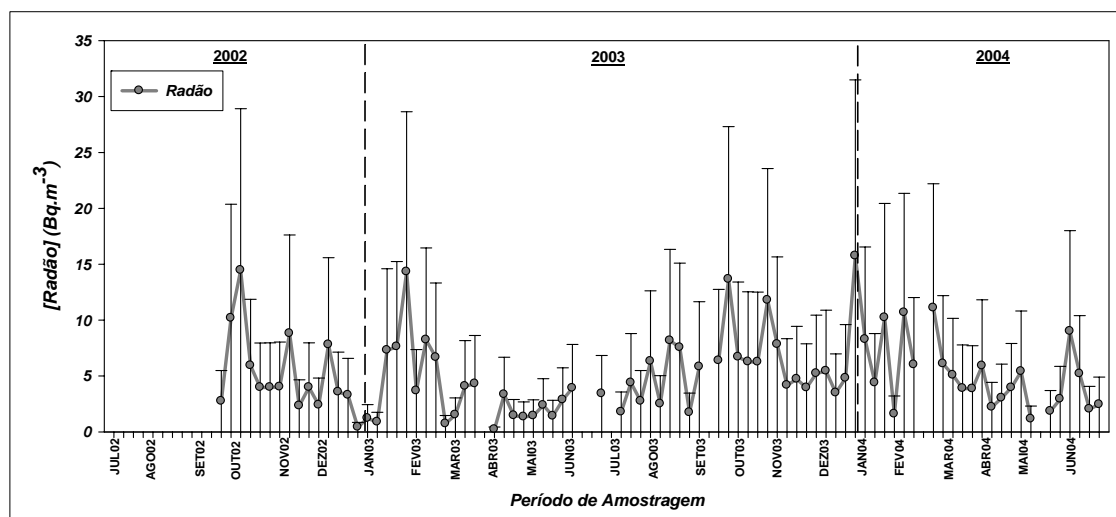


Figura III.5. Variação semanal da concentração de radão ao longo do primeiro ano de amostragem em AVE.

3.3 VARIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE ^{210}Pb

As análises da variabilidade de chumbo 210 (^{210}Pb) foram efectuadas com o intuito de verificar diferenças entre locais de amostragem relacionadas com a intensidade de troca de massas de ar verticalmente e acumulação de emissões (gasosas) continentais com o aumento da distância à costa Atlântica. O ^{210}Pb presente em aerossol é produzido a uma razão fixa de conversão de 18% por dia a partir do gás precursor ^{222}Rn , o qual (tal como foi referido anteriormente) é emitido pelo solo a uma razão espacio-temporal quase uniforme. Assim, o ^{210}Pb pode ser utilizado como espécie substituinte do aerossol natural secundário de origem continental cuja variabilidade espacio-temporal é maioritariamente controlada pelo transporte de massas de ar e pelas zonas continentais com relevos pronunciados.

Na Tabela III.2 são apresentadas as médias totais e sazonais das concentrações de ^{210}Pb nos diferentes locais de amostragem do projecto “CARBOSOL”.

Tabela III.2. Médias de concentração de ^{210}Pb nos locais de amostragem.

^{210}Pb Média (mBq.m ⁻³)	AZO	AVE	PDD	SIL	SOB	KPZ
Total	0,28±0,1	0,53±0,3	0,35±0,2	0,53±0,3	0,40±0,3	0,80±0,4
Verão	0,32±0,1	0,53±0,3	0,47±0,2	0,62±0,3	0,49±0,3	0,77±0,3
Inverno	0,23±0,1	0,53±0,3	0,25±0,2	0,43±0,3	0,32±0,3	0,84±0,4

As concentrações sazonais incluem os meses de Abril a Setembro, para o Verão, e os restantes 6 meses, para o Inverno. O ^{210}Pb apresenta mínimos de concentração em AZO e máximos de concentração em KPZ (Tabela III.2). As médias totais de concentração de ^{210}Pb em AVE e KPZ diferem, consideravelmente, devido a uma maior acumulação continental no segundo local. De notar que AVE e KPZ apresentam uma variação sazonal inexistente ou limitada. Durante o período de Inverno as condições de estabilidade existentes são mais facilmente identificadas com recurso ao ^{222}Rn do que ao ^{210}Pb . Mesmo assim, pode ser concluído que os níveis de concentração das diferentes espécies químicas observados a baixas altitudes (AVE e KPZ) são influenciados pela redução da camada de mistura nesta estação sazonal.

Nos locais de amostragem montanhosos (PDD, SIL, SOB) são identificados ciclos sazonais regulares de ^{210}Pb com máximos de concentração durante o Verão. Nestes locais os níveis de ^{210}Pb são frequentemente mais baixos do que à superfície, revelando a influência das condições de troposfera livre. O ciclo sazonal nestes locais montanhosos apresenta mínimos de concentração durante o Inverno quando, os locais de amostragem estão mais frequentemente sob condições de troposfera livre, e máximos de concentração durante o Verão quando, os locais de amostragem são frequentemente afectados por intrusão de massas de ar da camada limite transportadas por convecção.

3.4. CONCENTRAÇÃO MÁSSICA DE PARTÍCULAS

3.4.a. AZO vs. AVE

No decurso do período de amostragem (Julho de 2002 a Junho de 2004), apenas as amostras colhidas em território Português foram sujeitas à determinação da concentração mássica. Aqui são apresentados os resultados obtidos para partículas finas e partículas grosseiras medidos em AZO e AVE. No caso de AVE são apresentados posteriormente os resultados para as diferentes fracções de partículas atmosféricas obtidas pela utilização de impactor em cascata.

Na Tabela III.3 são apresentadas as concentrações mássicas totais, anuais e sazonais obtidas para a fracção fina, grosseira e para PM_{10} , nos dois locais acima indicados. As médias sazonais são avaliadas em dois períodos, Verão (Abril a Setembro) e Inverno (Outubro a Março).

Tabela III.3. Médias de concentração mássica de partículas finas e grosseiras para AZO e AVE.

Local	Média	PM _{2,5} (Partículas Finas) ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	PM _{2,5} > x < PM ₁₀ (Partículas Grosseiras) ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	PM ₁₀ ($\mu\text{g.m}^{-3}$)
AZO	Total	21,4±19	33,9±21	54,8±35
	2003	23,7±21	36,6±22	60,3±37
	Verão	16,9±16	31,4±17	48,3±27
	Inverno	27,2±21	37,2±25	63,2±41
AVE	Total	23,3±11	13,2±9	36,3±15
	2003	22,8±10	13,9±12	36,4±17
	Verão	20,3±9	12,7±4	32,8±11
	Inverno	26,1±11	13,6±12	39,7±17

As médias totais apresentadas demonstram que as partículas finas apresentam níveis de concentração muito similares nos dois locais de amostragem, e níveis de concentração para partículas grosseiras 2,5 vezes superiores em AZO.

O ano de 2003 é considerado, nesta avaliação, o ano de referência, visto ser o ano em que foram colhidas mais amostras (37 amostras em AZO; 52 amostras em AVE). Assim, comparativamente aos limites médios anuais para partículas com diâmetro aerodinâmico menor que 10 μm (PM₁₀), impostos pela legislação europeia a cumprir a partir de 2010 (20 $\mu\text{g.m}^{-3}$), AZO e AVE apresentam níveis de concentração acima dos limites. Isto revela o problema da aplicação de limites legais em locais onde as emissões naturais podem ser muito significativas (e.g. sal marinho). Enquanto na Europa se utiliza como referência legal PM₁₀, nos Estados Unidos da América, utiliza-se desde 1997 a referência PM_{2,5}, com um limite médio anual de concentração de 15 $\mu\text{g.m}^{-3}$. Assim, tal como para os limites impostos pela legislação europeia, as concentrações mássicas também excedem o limite legal para partículas finas, imposto pela Agência Norte-Americana para o Ambiente.

As concentrações obtidas neste estudo estão de acordo com os resultados apresentados para a Europa Ocidental, por parte de redes de medição bem implantadas. De acordo com essas medições, as médias anuais de concentração mássica para PM₁₀ atingem 50 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (Lazaridis et al., 2001; Putaud et al., 2002).

Por sua vez, os níveis de concentração medidos estão muito acima dos níveis médios de concentração para partículas finas e grosseiras em locais troposféricos de fundo da Europa

continental (médias anuais para $PM_{10} \rightarrow 7,0 \pm 4,1 \mu\text{g.m}^{-3}$ e para $PM_{2,5} \rightarrow 4,8 \pm 2,4 \mu\text{g.m}^{-3}$) (Putaud et al., 2002).

Sazonalmente, verifica-se que as médias de concentração são superiores no decurso do Inverno relativamente ao Verão, quer para partículas finas, quer para partículas grosseiras. Este comportamento foi também registado com maior expressão em áreas poluídas na Europa (Putaud et al., 2002). De acordo com estes autores, este comportamento sazonal é parcialmente devido à menor dispersão de poluentes no Inverno, quando a altura da camada limite atmosférica é menos espessa. No entanto para os Açores, tal deriva da maior turbulência oceânica e atmosférica causando impacto do vento sobre as ondas produzindo emissões de sal marinho.

Nas Figuras III.6 e III.7 são apresentadas as concentrações mássicas semanais obtidas nos locais em estudo. A análise destas figuras, revela a existência de máximos e mínimos de concentração de PM_{10} em períodos sazonais distintos. Enquanto os máximos de concentração ocorrem no decurso do Inverno (Fevereiro 03 - semana 35^a $\rightarrow 182 \mu\text{g.m}^{-3}$ - AZO; Novembro 03 - semana 72^a $\rightarrow 116 \mu\text{g.m}^{-3}$ - AVE), os mínimos ocorrem no decurso do Verão (Abril 04 - semana 97^a $\rightarrow 14 \mu\text{g.m}^{-3}$ - AZO; Maio 04 - semana 101^a $\rightarrow 12 \mu\text{g.m}^{-3}$ - AVE). De salientar que o máximo de concentração que ocorre em AVE está relacionado com um aumento muito significativo de partículas de dimensões entre 2,5 e 10 μm .

A análise de $PM_{2,5}$ revela o mesmo comportamento que as PM_{10} , isto é, apresenta máximos de concentração no Inverno (Fevereiro 03 - semana 34^a $\rightarrow 86 \mu\text{g.m}^{-3}$ - AZO; Fevereiro 04 - semana 86^a $\rightarrow 60 \mu\text{g.m}^{-3}$ - AVE) e mínimos de concentração no Verão (Setembro 02 - semana 10^a $\rightarrow 2 \mu\text{g.m}^{-3}$ - AZO; Maio 04 - semana 101^a $\rightarrow 3 \mu\text{g.m}^{-3}$ - AVE).

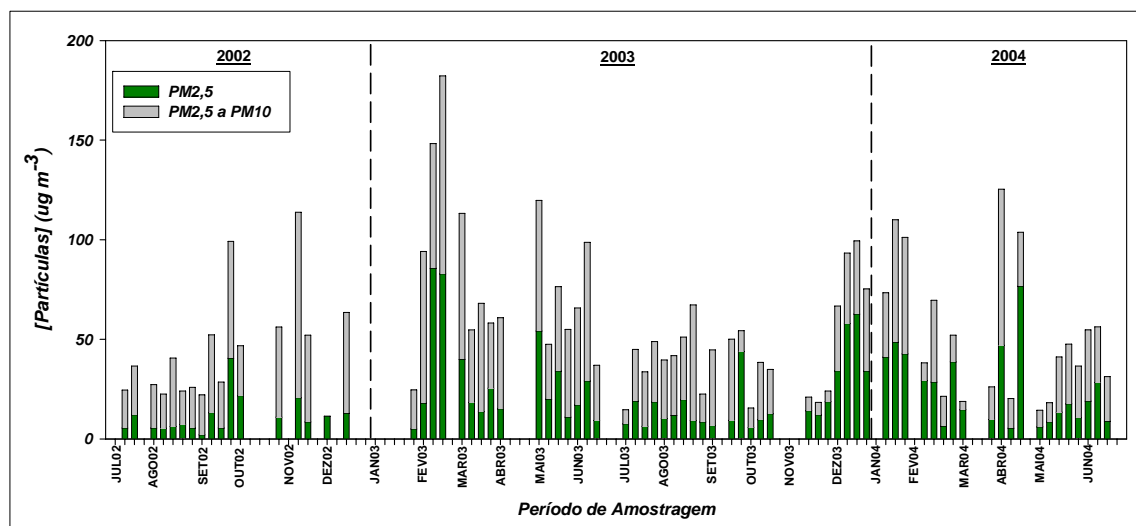


Figura III.6. Concentração de partículas inferiores a 10 µm em AZO.

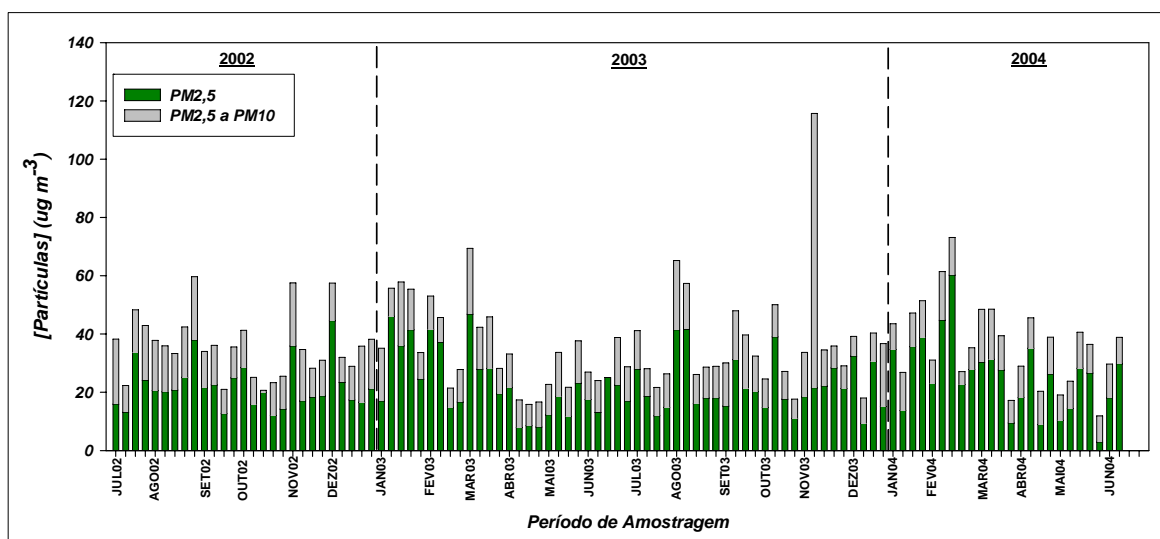


Figura III.7. Concentração de partículas inferiores a 10 µm em AVE.

As concentrações mássicas medidas são também influenciadas por parâmetros meteorológicos. Eventos de precipitação provocam deposição húmida de partículas, resultando numa diminuição da concentração mássica (e.g. AVE: Julho 02- semana 2^a; Agosto 02- semana 6^a e 7^a; Setembro 02- semana 12^a; Outubro 02- semana 16^a) (Apêndice III-1 Figura III.C). A diminuição da temperatura média parece estar associada a um aumento na concentração de partículas em AVE e AZO (Apêndice III-1 Figuras III.A e III.B). Enquanto em AZO um aumento da velocidade média do vento parece resultar em maiores concentrações de partículas, em AVE esse comportamento não é identificado claramente (Apêndice III-1 Figuras III.A e III.C).

Na Figura III.8 são apresentadas as razões entre $PM_{2,5}$ e PM_{10} para AZO e para AVE. As médias totais da razão $PM_{2,5}/PM_{10}$ em AZO e em AVE atingiram $0,37\pm0,2$ e $0,63\pm0,1$, respectivamente.

As razões entre $PM_{2,5}/PM_{10}$ podem não sofrer grandes variações por local, devido ao facto de as condições meteorológicas serem o principal factor de controlo da concentração mássica de partículas (Putaud et al., 2002).

As razões mais elevadas foram detectadas, entre outros, em locais naturais e rurais do continente Europeu, devido à presença predominante de fontes do aerossol secundário, as quais contribuem para a produção de partículas finas (Putaud et al., 2002).

Comparativamente com outras medições, AZO e AVE apresentam uma razão inferior à média apresentada para a Europa ($0,73\pm0,02$), e AVE apresenta um valor médio acima do que foi apresentado para cidades norte-americanas ($0,54\pm0,14$) (Putaud et al., 2002, Lall et al., 2004).

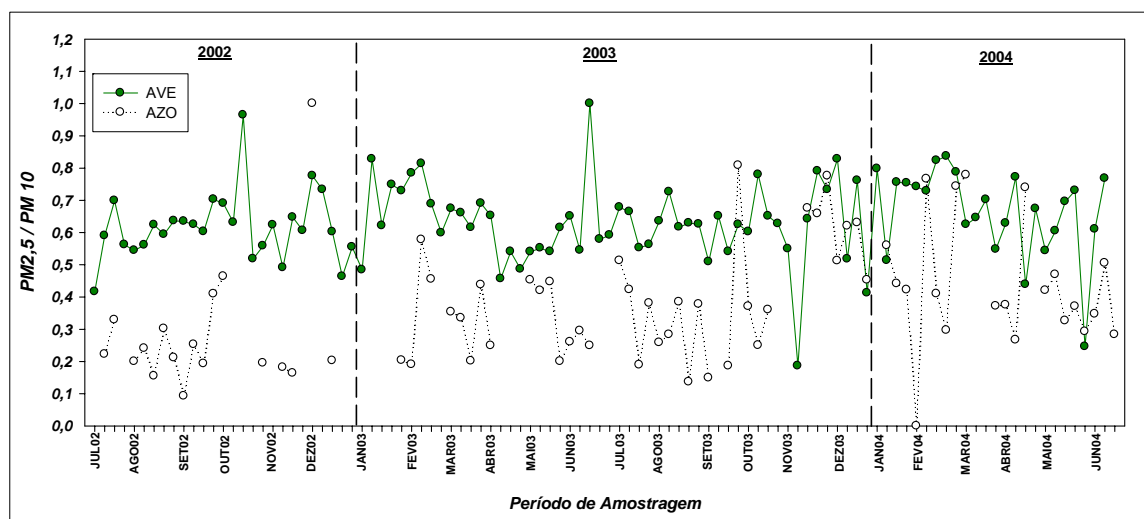


Figura III.8. Razão $PM_{2,5}/PM_{10}$ em AZO e AVE.

A origem das fracções $PM_{2,5}$ e PM_{10} das partículas pode ser estimada com base na sua correlação. Correlações elevadas indicam uma possível origem de partículas nas mesmas fontes. Na Figura III.9 são apresentadas as correlações entre as medições totais de PM_{10} e $PM_{2,5}$ para AZO e para AVE. Verifica-se que AVE apresenta uma correlação melhor do que AZO. Sazonalmente, verifica-se o mesmo comportamento, com correlações superiores para AVE (Verão $r=0,95$; Inverno $r=0,94$) do que para AZO (Verão e Inverno $r=0,85$).

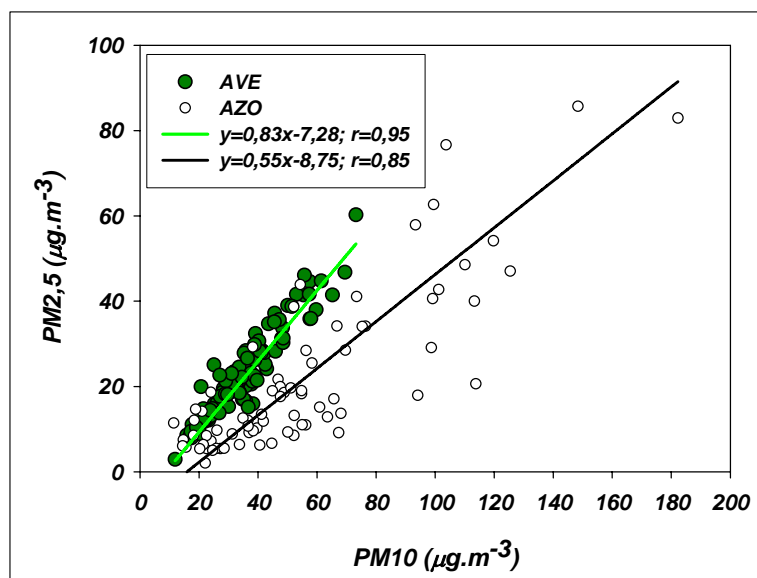


Figura III.9. Correlação entre PM_{10} e $PM_{2,5}$ em AZO e AVE. Rectas representam a equação da bissectriz.

Estas figuras (III.8 e III.9) ilustram a influência dos diferentes tamanhos de partículas no aerossol medido. Enquanto que o local de amostragem AZO é mais influenciado por partículas grosseiras (e.g. sal marinho, partículas provenientes de abrasão de plantas, etc.), o local de amostragem AVE é mais influenciado por partículas finas (e.g. partículas resultantes da queima de biomassa, queima de combustíveis de origem fóssil).

Os locais de amostragem portugueses encontram-se situados nas proximidades do oceano Atlântico. Enquanto que o posto de amostragem AZO está localizado numa arriba a uma dezena de metros do oceano o posto de amostragem AVE dista aproximadamente 10 km. Esta proximidade afecta directamente a concentração mássica de partículas medida.

O sal marinho é uma fonte possível do aerossol atmosférico, sendo a sua emissão 20 vezes superior às emissões combinadas de compostos orgânicos, carbono elementar, sulfato, nitrato e amónia, para a atmosfera (Raes et al., 2000). Tipicamente, o aerossol marinho presente no modo grosseiro perfaz 95% da massa total de partículas (Seinfeld e Pandis, 1998). Medições de aerossol marinho em Espanha, revelam que as Ilhas Canárias apresentam uma contribuição média anual de 25% em partículas grosseiras (entre 2,5 a 10 μm) e 6% em partículas finas (inferiores a 2,5 μm), ao passo que áreas continentais costeiras apresentam 4 a 9% nas partículas grosseiras e 2% nas partículas finas (Querol et al., 2004).

As medições de sódio (Na^+) efectuadas com recurso a cromatografia iónica pela instituição Francesa participante no projecto “CARBOSOL” permitiram o cálculo da concentração de sal marinho no material particulado fino. Este cálculo foi efectuado com base na razão entre a massa de sódio e a sua massa no sal marinho (Miller et al., 1972). AZO e AVE apresentam em média $28\% \pm 14$ e $7\% \pm 7$ de sal marinho nas partículas finas. As percentagens medidas para AZO em particulado fino são aproximadamente 5 vezes superiores ao que foi apresentado para as Ilhas Canárias. Assim, torna-se claro que uma grande parte do material particulado medido em AZO é resultante da amostragem de sal marinho (Figura III.10).

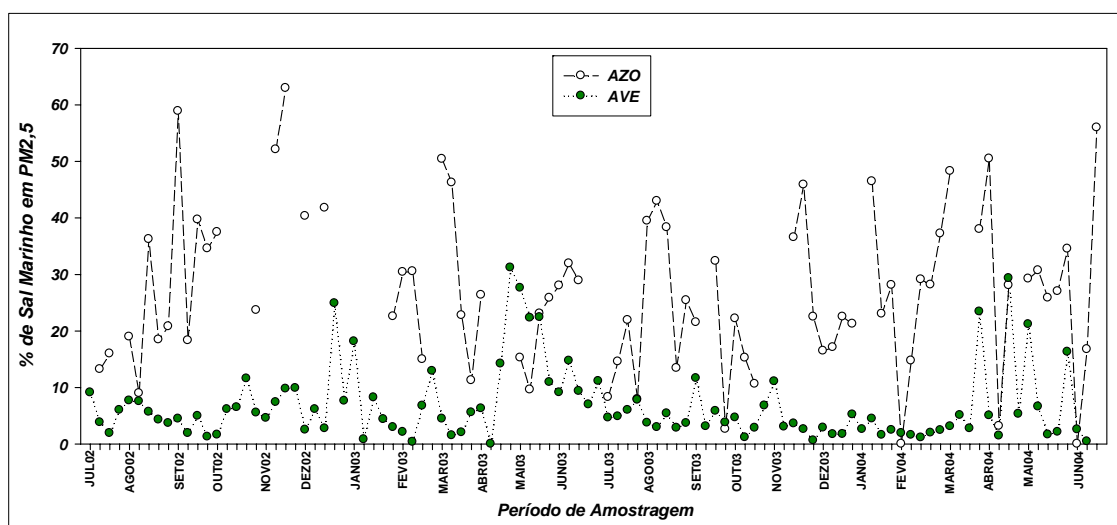


Figura III.10. Percentagem de sal marinho em PM_{2,5} em AZO e AVE.

Os fogos florestais que ocorreram no mês de Agosto de 2003 afectaram a massa particulada colhida em AVE (Figura III.7). Essa influência traduziu-se na duplicação da massa fina medida, relativamente a igual período do ano de 2002. A análise de uma trajectória reversa típica deste período revelou massas de ar a 200 m no sentido Sudeste → Noroeste, passando assim sobre as zonas afectadas por fogos florestais e depois sobre o local de amostragem (Figuras III.11). Este efeito foi também comprovado pela presença de grandes quantidades de cinzas no ar e depositadas sobre as superfícies expostas, muito embora o distrito de Aveiro não tenha sido afectado por qualquer incêndio, neste período.

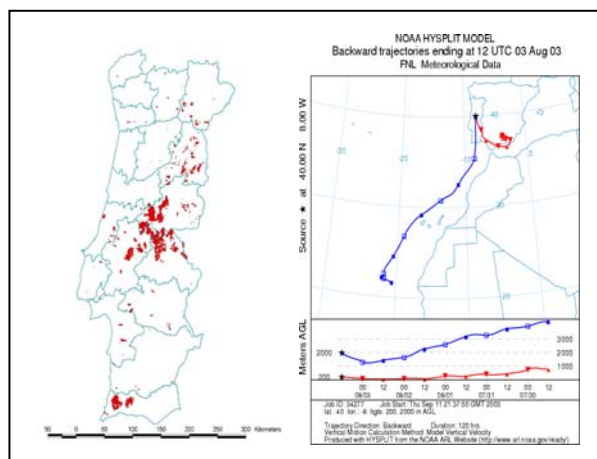


Figura III.11. Mapa de áreas afectadas pelas chamas até 20/08/2003 (Barbosa et al., 2003) e trajectória característica da semana 58 para AVE.

3.4.b. AVE

Durante os anos de 2002 e 2003 foi utilizado um amostrador de elevado caudal em paralelo, com o que foi utilizado para a colheita de partículas para o projecto “CARBOSOL”. Na Tabela III.4 são apresentadas as médias totais obtidas para as amostras colhidas em paralelo com dois amostradores de elevado caudal (HV), nas mesmas condições de operação. As médias apresentadas para HV A correspondem às medições que foram descritas anteriormente, mas aqui apenas são considerados os períodos em que foram utilizados os dois amostradores de elevado caudal. Na Tabela III.A presente no Apêndice III-2 são apresentadas as semanas em que foram feitas amostragens em paralelo e os respectivos resultados obtidos.

Tabela III.4. Médias de concentração mássica de partículas finas e grosseiras colhidas com dois amostradores de elevado caudal (A, B) em AVE.

HV	Média	PM _{2,5} (Partículas Finas) ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	PM _{2,5} > x < PM ₁₀ (Partículas Grosseiras) ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	PM ₁₀ ($\mu\text{g.m}^{-3}$)
<i>A</i>	Total	22,5±9	13,4±5	35,6±11
<i>B</i>	Total	25,6±10	17,1±7	42,7±13

As concentrações mássicas medidas apresentam concentrações ligeiramente superiores no amostrador de elevado caudal B (Tabela III.4). As partículas finas apresentam uma correlação mais elevada ($r=0,85$) do que as partículas grosseiras ($r=0,52$). Assim, as partículas inferiores a 2,5 μm foram medidas com uma maior precisão (Figura III.12).

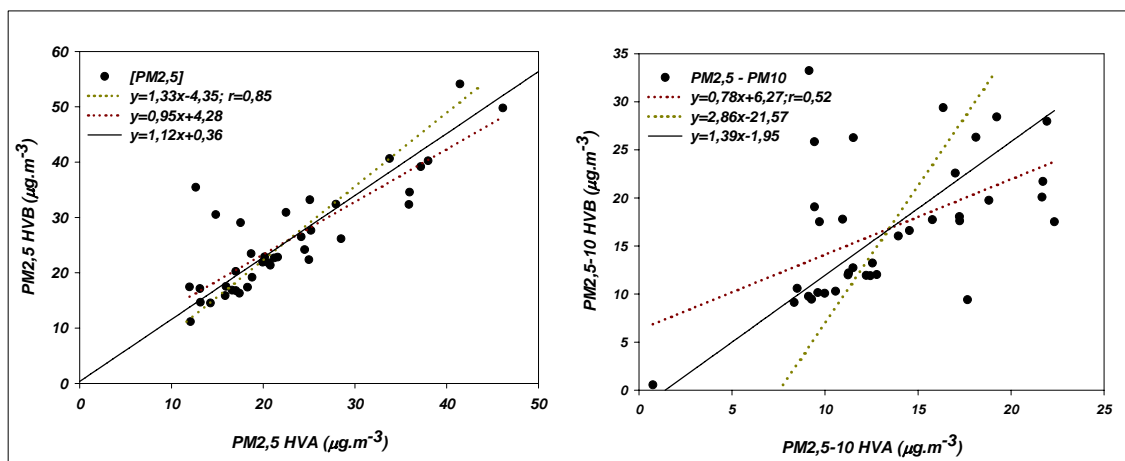


Figura III.12. Correlação de PM_{2,5} e PM_{2,5}-PM₁₀ entre HVA e HVB em AVE. Rectas contínuas representam a equação da bissectriz.

Os amostradores de elevado caudal utilizados paralelamente foram calibrados de três em três semanas com a mudança dos motores de sucção. As diferenças de concentração medidas com os amostradores de elevado caudal utilizados paralelamente poderão ter sido causadas durante a amostragem, ou no decurso dos procedimentos de determinação da massa.

Os volumes amostrados apresentam médias muito próximas (HV A: $10239 \pm 2003 \text{ m}^3$; HV B: $10233 \pm 1998 \text{ m}^3$). Assim, as diferenças de concentração registadas foram, muito provavelmente, causadas por outras variáveis. Estas diferenças poderão ter sido causadas por perdas de material particulado/ filtro no decurso do processamento no posto de amostragem, ou em laboratório. De referir que os filtros de quartzo, após longas horas de amostragem, quebram facilmente podendo perder material.

Concentração de partículas medidas pelo Método β

Para além da medição da concentração de partículas com a utilização de amostrador de elevado caudal e consequente gravimetria, utilizou-se também um analisador de partículas que recorre ao método de atenuação da radiação β . Com este equipamento, foram utilizados dois tipos de cabeça de pré-separação durante o período de medição (PM_{2,5} entre 1 de Julho e 13 de Dezembro de 2002; PM₁₀ entre 16 de Dezembro de 2002 e 5 de Junho de 2003). As concentrações médias com a utilização da cabeça de pré-separação PM_{2,5} e PM₁₀ atingiram $16,3 \pm 7$ e $31,1 \pm 14 \text{ }\mu\text{g.m}^{-3}$, respectivamente. As médias totais das concentrações medidas com o HV A para o mesmo período (Tabela III.4) apresentam

valores mais elevados, estando aproximadamente 28% e 14% acima das concentrações de $PM_{2,5}$ e PM_{10} medidas pelo método β . As diferenças registadas poderão ser devidas ao diâmetro aerodinâmico e à curva de penetração da entrada, à deposição de partículas na superfície de impacção ou na superfície interna, à deliquescência do aerossol e à evaporação de espécies voláteis do aerossol (Parekh et al., 2001).

Muito embora as concentrações obtidas com base na utilização de amostrador de elevado caudal sejam mais elevadas, as correlações entre métodos para diferentes tamanhos aerodinâmicos e para igual período de amostragem são bastante aceitáveis (Figura III.13).

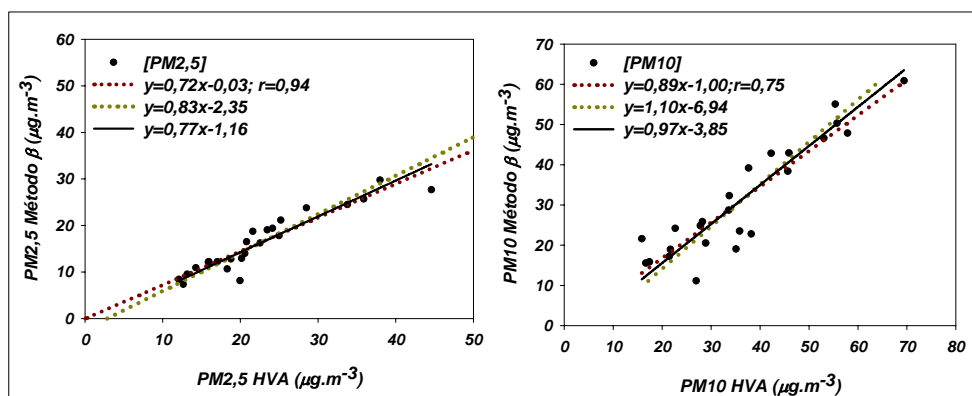


Figura III.13. Correlação entre as concentrações de material particulado medidas com amostrador de elevado caudal/ gravimetria e com o método β . Rectas contínuas representam a equação da bissectriz.

3.5. ANÁLISE DA CONSTITUIÇÃO DO AEROSSOL CARBONOSO

Uma análise baseada apenas nos níveis de concentração de material particulado pode levar a pressupor que AZO e AVE apresentam atmosferas altamente poluídas. Embora a legislação efectue uma gradação dos níveis de poluição com base neste pressuposto, a análise quantitativa de especiação não pode ser de forma alguma desprezada. É, por isso, necessário descortinar quais os constituintes que afectam a massa particulada medida, especialmente no que diz respeito ao aerossol carbonoso, pelas razões indicadas anteriormente.

3.5.1. Concentrações de Carbono Orgânico e Elementar - Método Termo-Óptico

Um dos constituintes de maior relevância no aerossol inalável prende-se com o material carbonoso. A quantificação de carbono orgânico e carbono elementar depende da técnica de medição e das condições de operação utilizadas (Capítulo II secção 2.3.4).

O método termo-óptico utilizado neste estudo e apresentado anteriormente, quantifica o carbono orgânico presente na amostra, sem quantificar todos os outros elementos associados à matéria orgânica (oxigénio, azoto e hidrogénio). Assim, para que estes elementos não sejam desprezados, recorre-se à utilização de factores de conversão. Na literatura são apresentados diversos factores de conversão. Alguns autores apontam valores entre 1,2 e 1,8 como factores de conversão a utilizar (Seinfeld e Pandis, 1998). Russel (2003) calculou factores de conversão entre 1,1 e 2,8. Outros referem ainda, que muito embora a maior parte da literatura publicada utilize factores de conversão entre 1,2 e 1,4, estes são baseados em poucos estudos teóricos e laboratoriais, efectuados na década de 70 (Turpin e Lim, 2001).

Uma vez que este factor de conversão é tanto maior quanto maior a oxigenação do aerossol, e em virtude de serem apresentadas diversas possibilidades de factor a utilizar, recorreu-se a estimativas efectuadas em estudos prévios de caracterização de compostos orgânicos. Esses estudos incluem o cálculo de factores em áreas rurais e florestais da zona centro de Portugal Continental (Alves, 2001) e no local de amostragem AVE, com recurso a análise elementar na fracção orgânica solúvel em água (WSOC) do aerossol (Duarte et al., 2005). Uma vez que foram obtidos factores de conversão na gama de 1,3 a 1,4 no primeiro estudo e 1,7 (Verão) a 1,9 (Inverno) no segundo, e tendo em consideração que a razão entre o WSOC e o OC é aproximadamente 56% em AVE, estima-se que o factor de conversão não seja superior a 1,6. Uma vez que apenas existe informação concreta para AVE, será utilizado o factor de conversão de 1,6 para os resultados de todos os locais em estudo.

De seguida, são apresentados os resultados obtidos neste trabalho com a utilização do método termo-óptico, desenvolvido pela UA-DAO e são comparados os resultados medidos com os obtidos por outros grupos de investigação. Todos os resultados medidos no âmbito deste trabalho, e aqui apresentados, representam matéria carbonosa.

O aerossol carbonoso corresponde em média a $4,8\% \pm 4,8$ e $42\% \pm 18$ da massa total de partículas finas em AZO e AVE, respectivamente. Os resultados medidos em AZO estão abaixo da percentagem média de carbono em partículas finas referida por Heintzenberg (1989) para áreas remotas oceânicas (11%). Os resultados medidos em AVE estão ligeiramente acima das gamas percentuais apresentadas para o carbono presente em partículas finas em algumas atmosferas urbanas, tais como Filadélfia - E.U.A (33%) ou

Pequim - China (30%), e abaixo das gamas percentuais apresentadas para outras áreas urbanas, tais como Fénix – E.U.A (73%), São Paulo - Brasil (78%) ou Helsínquia (64%) (Castanho e Artaxo, 2001; Tolocka et al., 2001; Viidanoja et al., 2002). Mesmo assim, a gama de percentagens de carbono presentes em partículas finas para atmosferas poluídas (20 a 40%) é ligeiramente ultrapassada em AVE (Rogge et al., 1993-a) e a percentagem medida em área industrial não é atingida (80%) (Nunes e Pio, 1993). Putaud et al. (2002) apresentam valores da ordem de 31% de carbono presentes em áreas continentais rurais e naturais da Europa, o qual não é muito inferior ao obtido para AVE.

Sazonalmente, enquanto AVE apresenta percentagens médias de carbono total significativamente superiores no Inverno ($53\% \pm 16$) relativamente ao Verão ($31\% \pm 14$), AZO apresenta percentagens médias ligeiramente superiores no Verão ($6,2\% \pm 5$) relativamente ao Inverno ($3,0\% \pm 3$).

Na Tabela III.5 são apresentadas as concentrações de carbono orgânico e carbono elementar totais e sazonais para todos os locais de amostragem. Enquanto num extremo, AVE e KPZ apresentam concentrações médias totais entre 9 e $10 \mu\text{g.m}^{-3}$ para carbono orgânico e entre 1,6 e $1,8 \mu\text{g.m}^{-3}$ para carbono elementar; no outro extremo AZO apresenta concentrações médias totais da ordem das $0,53 \mu\text{g.m}^{-3}$ para carbono orgânico e $0,07 \mu\text{g.m}^{-3}$ para carbono elementar. Torna-se evidente que os locais em estudo apresentam influências claramente distintas, uma vez que os níveis de concentração de carbono orgânico e carbono elementar são de ordens diferentes (Tabela III.5).

Sazonalmente, as concentrações de carbono estão claramente relacionadas com fenómenos de emissão, dispersão e transporte. Enquanto nos locais de baixa altitude (e.g. AVE, KPZ) parece existir uma maior emissão de compostos carbonosos durante o Inverno, associada a condições de dispersão menores, resultando na acumulação de poluentes, principalmente durante a noite (sub-capítulo 3.2 → concentrações de monóxido de carbono e ^{222}Rn); nos locais de maior altitude (e.g. PDD, SOB) as concentrações de carbono alcançam valores superiores durante o Verão, sugerindo um transporte mais facilitado de poluentes de regiões de altitudes menores (sub-capítulo 3.3 → concentrações de ^{210}Pb). Durante o Inverno, os locais a altitudes elevadas estão, presumivelmente, mais frequentemente sobre a influência da troposfera livre, acima da camada limite (sub-capítulo 3.3 → concentrações de ^{210}Pb).

Tabela III.5. Médias de concentração de carbono orgânico e elementar para os diferentes locais de amostragem.

Local	Partículas Analisadas	Média	Carbono Orgânico ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Carbono Elementar ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)
<i>AZO</i>	$\text{PM}_{2,5}$	Total	$0,53\pm 0,4$	$0,07\pm 0,1$
		Verão	$0,61\pm 0,5$	$0,08\pm 0,1$
		Inverno	$0,43\pm 0,2$	$0,06\pm 0,1$
<i>AVE</i>	$\text{PM}_{2,5}$	Total	$8,53\pm 6,1$	$1,61\pm 0,9$
		Verão	$4,93\pm 2,5$	$1,03\pm 0,5$
		Inverno	$11,9\pm 6,4$	$2,15\pm 0,8$
<i>PDD</i>	PM_{10}	Total	$2,41\pm 2,1$	$0,35\pm 0,3$
		Verão	$3,82\pm 2,2$	$0,41\pm 0,3$
		Inverno	$1,26\pm 1,2$	$0,30\pm 0,2$
<i>SIL</i>	PM_{10}	Total	$3,84\pm 2,7$	$0,46\pm 0,3$
		Verão	$5,44\pm 2,7$	$0,56\pm 0,3$
		Inverno	$2,19\pm 1,5$	$0,35\pm 0,2$
<i>SOB</i>	$\text{PM}_{2,5}$	Total	$1,44\pm 1,6$	$0,23\pm 0,5$
		Verão	$2,20\pm 1,9$	$0,36\pm 0,6$
		Inverno	$0,77\pm 1,0$	$0,10\pm 0,2$
<i>KPZ</i>	$\text{PM}_{2,0}$	Total	$9,86\pm 5,7$	$1,83\pm 1,2$
		Verão	$7,78\pm 2,8$	$1,10\pm 0,5$
		Inverno	$11,8\pm 7,0$	$2,51\pm 1,3$

Normalmente, as concentrações de carbono orgânico e carbono elementar variam de algumas $\mu\text{gC}\cdot\text{m}^{-3}$, em ambiente moderadamente poluído (e.g. Castro et al., 1999; Offenberg e Baker, 2000) até dezenas de $\mu\text{gC}\cdot\text{m}^{-3}$ em ambiente altamente poluído e com condições meteorológicas desfavoráveis (e.g. Nunes e Pio, 1993). Enquanto em áreas rurais foram observadas concentrações de carbono elementar entre 0,1 e 1 $\mu\text{gC}\cdot\text{m}^{-3}$, (e.g. Penner et al., 1993; Liousse et al., 1996), em áreas remotas foram observadas concentrações desde 20 $\text{ngC}\cdot\text{m}^{-3}$ até algumas centenas de $\text{ngC}\cdot\text{m}^{-3}$ (e.g. Kim et al., 2000-b). Nas Figuras III.14 e III.15 são apresentadas as concentrações médias de carbono orgânico e carbono elementar medidas neste projecto, em conjugação com medições efectuadas noutros locais do Planeta, quer com a mesma técnica quer com outras. Na Tabela III.C que se encontra no Apêndice III-3 são apresentadas informações detalhadas sobre a dimensão das partículas, as técnicas utilizadas, tempo e período de amostragem, localização e classificação do local nos diferentes estudos utilizados para comparação.

A maior parte dos estudos seleccionados para comparação de concentrações de CO e CE foram efectuados em $\text{PM}_{2,5}$. As únicas excepções ocorrem nos estudos efectuados para o

Areão e Mace Head com PM_{10} e no “Lake Michigan” com $PM_{1,4}$. Relativamente ao tempo de amostragem, verifica-se que nenhum estudo utiliza amostragens semanais, mas sim amostragens diárias ou de algumas horas. No que diz respeito ao período de amostragem o único estudo seleccionado, que se aproxima em extensão ao projecto “CARBOSOL”, é o efectuado por Russel et al. (2004) (2 anos de amostragem). Outro parâmetro de selecção foi a classificação do local em estudo. Foram seleccionadas 2 áreas urbanas, 3 áreas rurais e 7 áreas de fundo (pouco influenciadas por actividades antropogénicas).

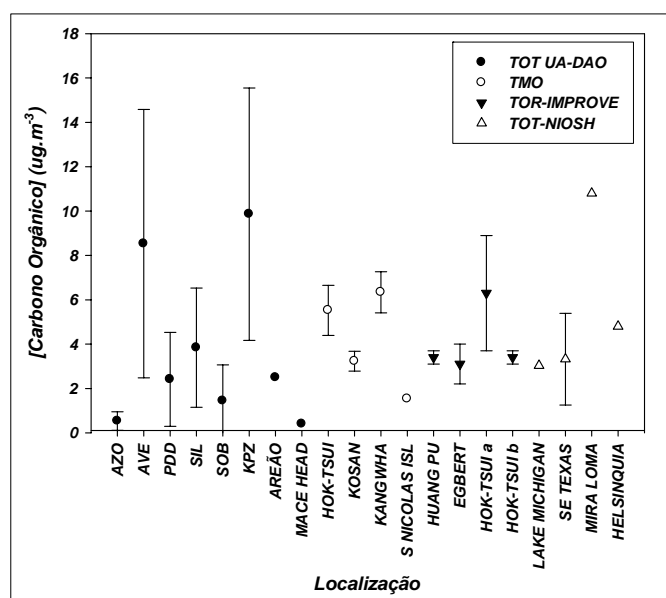


Figura III.14. Concentração média de carbono orgânico nos locais de amostragem “CARBOSOL” em comparação com medições efectuadas noutras localizações.

As concentrações médias de carbono orgânico e carbono elementar em AVE e KPZ apresentam níveis semelhantes aos apresentados para área urbana (e.g. CO – Mira Loma; CE – Mira Loma, Helsínquia). Verifica-se ainda que as concentrações de CE para AVE e KPZ são também da mesma ordem de grandeza que as medidas em área de fundo, no decurso do Inverno de 2000 e de 2002 (Hok-Tsui; Hok-Tsui a).

As concentrações de carbono orgânico e carbono elementar em PDD e SIL apresentam níveis semelhantes aos medidos para algumas áreas rurais e de fundo (CO – Areão, Kosan, Huang Pu, Egbert; CE – Huang Pu). Verifica-se ainda que as concentrações de CO para PDD e SIL são similares às medidas em área de fundo, no decurso do Verão de 2002 (Hok-Tsui b).

Por fim, as concentrações de carbono orgânico e elementar para AZO e SOB apresentam níveis da mesma ordem de grandeza que algumas áreas de fundo (CO – Mace Head, “San Nicolas Isl.”; CE – Mace Head, “San Nicolas Isl.” e Kosan).

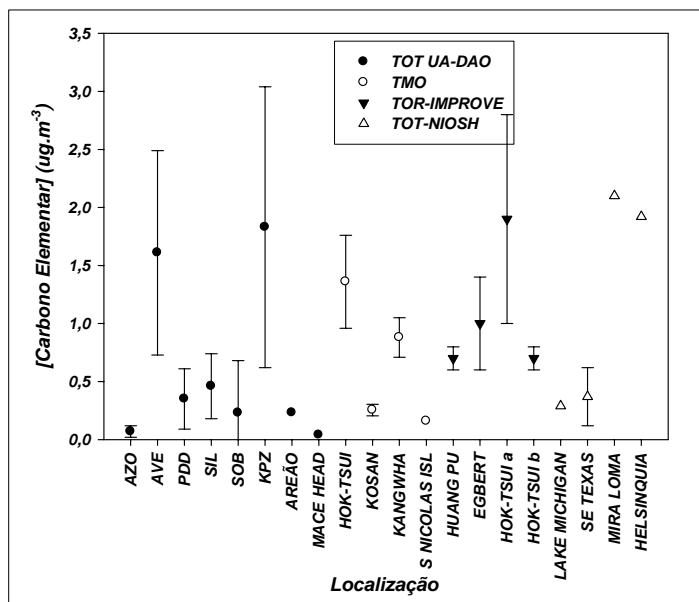


Figura III.15. Concentração média de carbono elementar nos locais de amostragem “CARBOSOL” em comparação com medições efectuadas noutras localizações.

Tal como foi referido anteriormente, a numeração utilizada nas diferentes fracções de carbono orgânico corresponde às diferentes temperaturas de volatilização. Na Tabela III.6 são apresentadas as percentagens médias de carbono orgânico, relativamente ao carbono total, medido pelo método termo-óptico.

A fracção CO1 corresponde aos compostos volatilizados até 150°C e inclui compostos orgânicos semi-voláteis. Em média, o CO1 corresponde entre 5 a 7% do carbono total medido em todos os locais, sendo, portanto, uma fracção minoritária do aerossol carbonoso. Já o carbono pirolítico (CP), o qual, de acordo com Carvalho (2003), corresponde a compostos orgânicos polares, apresenta uma importância variável, em virtude de ser mais expressivo em locais como AVE, PDD, SIL, KPZ e menos expressivo em AZO e SOB. Os locais mais remotos apresentam concentrações menores de CP, possivelmente devido ao facto de os compostos mais polares já terem sido removidos por deposição húmida, ou até pela integração nas nuvens.

Uma vez que este trabalho envolveu a utilização de períodos de amostragem semanal poderá ser questionado se as espécies já existem na atmosfera num estado oxidado ou se a

oxidação ocorre no filtro durante a amostragem. Os dois processos podem ocorrer, mas o facto de a fracção de CP não apresentar variações significativas entre o Verão e o Inverno e apresentar fracções mais baixas nos locais mais remotos relativamente aos menos remotos sugere que o aerossol já existe na atmosfera numa forma oxidada (Tabela III.6). A existência de elevadas percentagens de CP nos locais mais poluídos e a ausência de decréscimo dos níveis de CP, durante o Inverno, indicam que a presença de matéria orgânica polar não é só causada por processos fotoquímicos envolvendo COVs ou compostos orgânicos particulados. Se estes processos fossem predominantes, a fracção de CP deveria ser mais elevada no Verão do que no Inverno em todos os locais, e também mais elevada nos locais mais remotos, para onde os aerossóis são transportados a longas distâncias tendo mais tempo para sofrer oxidação. A contribuição relativa mais baixa de CP em AZO indica características e origens diferentes da matéria orgânica. Os níveis mais elevados de CP durante o Inverno nos locais menos remotos são um forte indicador de origem primária de uma parte importante da massa do aerossol orgânica polar e oxigenada.

Tabela III.6. Médias de percentagem das fracções de carbono orgânico medidas por método termo-óptico para os diferentes locais de amostragem.

Local	Média	CO1/CT (%)	CO2/CT (%)	CO3/CT (%)	CP/CT (%)
<i>AZO</i>	Total	6,7±11	24,9±13	43,8±12	12,1±10
	Verão	7,1±15	25,7±14	43,4±13	12,9±10
	Inverno	6,2±4	23,9±13	44,4±10	11,1±10
<i>AVE</i>	Total	6,1±2	15,5±2	16,5±4	44,5±7
	Verão	5,5±2	15,1±2	16,9±5	44,6±7
	Inverno	6,8±2	15,8±2	16,2±4	44,4±7
<i>PDD</i>	Total	4,6±3	18,5±6	19,4±6	48,7±13
	Verão	4,7±2	19,2±4	18,8±5	46,5±7
	Inverno	4,4±3	18,0±7	19,8±7	36,0±15
<i>SIL</i>	Total	5,2±3	17,4±4	19,1±6	45,7±8
	Verão	6,3±3	19,1±3	18,4±6	46,4±8
	Inverno	4,0±3	15,7±3	19,8±6	45,0±8
<i>SOB</i>	Total	6,1±5	23,8±7	32,5±10	27,1±13
	Verão	4,1±3	24,8±6	31,0±10	27,5±13
	Inverno	7,8±6	22,9±8	33,7±11	26,7±13
<i>KPZ</i>	Total	4,2±2	15,8±3	18,6±6	45,6±7
	Verão	2,9±2	17,8±3	22,5±6	44,1±5
	Inverno	5,3±2	13,9±2	15,0±3	47,0±8

De seguida, são apresentadas as Figuras III.16 e III.17 referentes às concentrações médias semanais de carbono orgânico (CO1, CO2, CO3, CP) e carbono elementar (CE), bem como as percentagens de carbono elementar medidas em AZO e AVE, respectivamente. As figuras referentes aos outros locais de amostragem encontram-se no Apêndice III-3 (Figuras III.H a III.L).

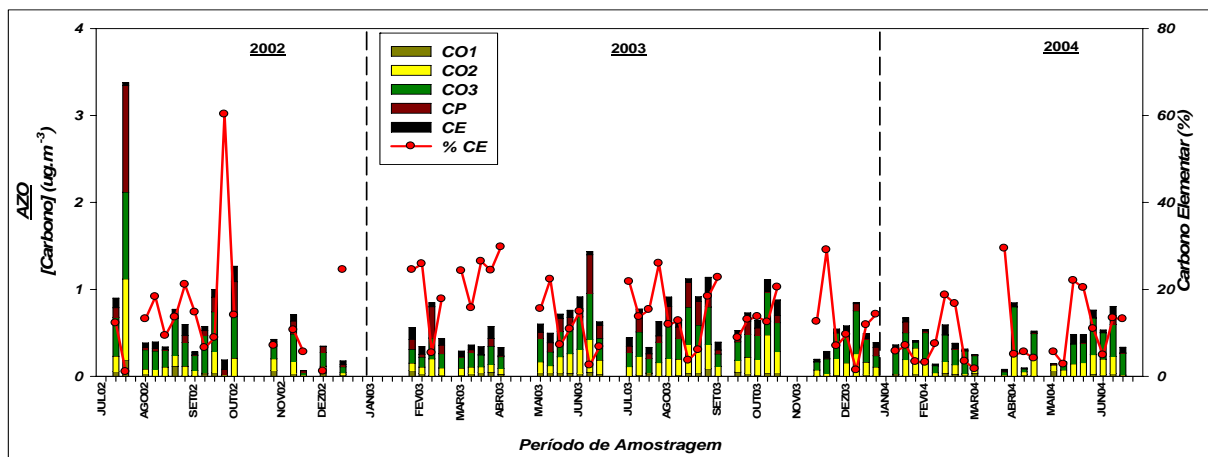


Figura III.16. Concentração média semanal de carbono orgânico e elementar em AZO ao longo do período de amostragem.

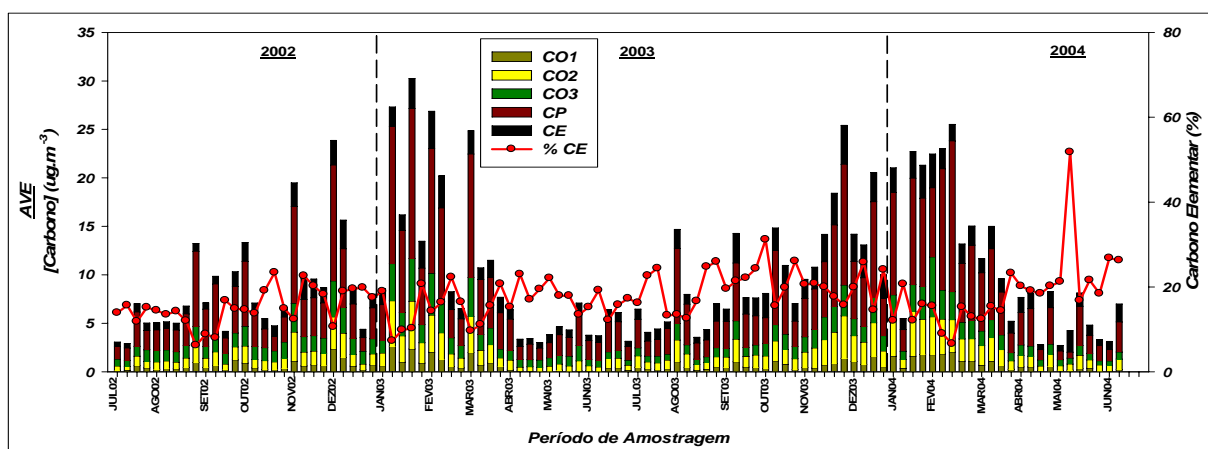


Figura III.17. Concentração média semanal de carbono orgânico e elementar em AVE ao longo do período de amostragem.

Tal como referido anteriormente, o carbono elementar é emitido, maioritariamente, por fontes primárias antropogénicas e não é formado por reacções envolvendo hidrocarbonetos precursores na atmosfera. Já o carbono orgânico pode ser emitido directamente por fontes primárias, ou pode ser formado na atmosfera através de reacções químicas. Têm sido utilizadas razões para estudar emissões e características de transformação do aerossol

carbonoso envolvendo carbono orgânico e carbono elementar (CO/CE) ou envolvendo carbono total e carbono elementar (CT/CE).

Mesmo sabendo que as interferências do método analítico poderão ter uma influência na quantidade de carbono determinada para CO e CE, ao utilizar as concentrações estimadas em áreas oceânicas remotas por Heintzenberg (1989) verifica-se que a razão CT/CE é ligeiramente inferior a 40. Rau e Khalil (1993) mediram CO e CE em PM₂ sobre o oceano Pacífico e obtiveram razões CT/CE nunca inferiores a 10 unidades. Kim et al. (2000-a) referem ainda a obtenção de razões para CT/CE entre 8 e 60, em área rural na Coreia do Sul.

Na Tabela III.7 são apresentados os resultados médios, máximos e mínimos obtidos para a razão CO/CE para os locais em estudo. Na Figura III.19 é apresentada a distribuição de frequências da razão CO/CE, considerando todos os resultados obtidos nos locais de amostragem.

A variação da razão CO/CE determinada neste estudo foi superior à variação apresentada para outras áreas rurais e remotas (para a razão CT/CE ou CO/CE) alcançando um máximo de 94 (SOB). O intervalo de medição apresenta maior variação nos locais mais remotos (AZO e SOB) e as médias desta razão são menores para locais menos remotos (AVE e KPZ) (Tabela III.7 e Figura III.18).

Tabela III.7. Médias, máximos e mínimos da razão CO/CE nos diferentes locais de amostragem.

Local	Estação Sazonal	CO/CE Média	CO/CE Máximo	CO/CE Mínimo
AZO	Verão	10±9	38	0,7
	Inverno	15±20	86	2,4
AVE	Verão	5,2±2	15	0,9
	Inverno	5,6±2	14	2,2
PDD	Verão	10±6	27	2,5
	Inverno	5,5±5	25	0,6
SIL	Verão	12±6	27	3,4
	Inverno	6,4±4	30	2,8
SOB	Verão	8,7±3	18	4,4
	Inverno	12±18	94	1,4
KPZ	Verão	7,8±4	18	3,3
	Inverno	4,8±2	9,3	0,8

Enquanto em AZO, AVE e KPZ a razão CO/CE não apresenta grande variação sazonal, em PDD e SIL existe um enriquecimento significativo de CO relativamente a CE durante o Verão. Os níveis da razão CO/CE registados durante o Verão nestes locais montanhosos (PDD e SIL) poderão ser reflexo de uma contribuição significativa de compostos orgânicos de origem secundária resultantes de condições foto-químicas favoráveis.

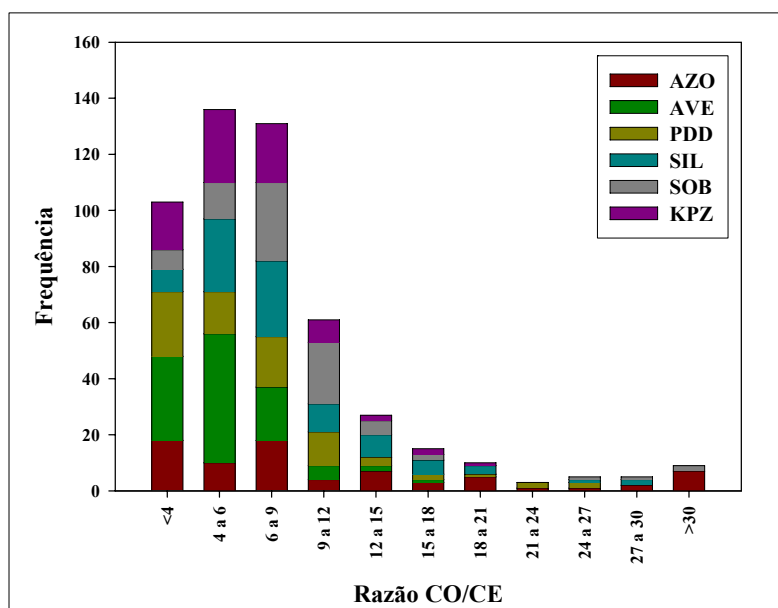


Figura III.18. Razão CO/CE nos locais de amostragem do projecto “CARBOSOL” (Julho 02 a Setembro 03).

Em todos os locais de amostragem a razão CO/CE apresenta valores muito superiores aos anteriormente apresentados para emissões primárias de CO ($\text{CO/CE}_{\text{primário}}=1,1$), usando a mesma técnica analítica (Castro et al., 1999). A razão CO/CE de 1,1 resultou do mínimo observado durante o Inverno em área urbana portuguesa e inglesa. O CO presente em excesso nesta razão foi considerado por Castro et al. (1999) como tendo origem secundária por conversão gás-partícula. Este pressuposto é baseado na ideia de que apenas as emissões directas de CO e CE provenientes de veículos automóveis estariam presentes na atmosfera e que durante o transporte a partir de áreas urbanas, a conversão gás-partícula de COVs ocorreria, adicionando CO secundário ao aerossol primário.

Assim, é necessário definir a partir de que valor é que a razão CO/CE deixa de ser de origem primária. O cálculo desta razão relativamente a emissões primárias está muito dependente dos métodos de amostragem e de análise utilizados (Cabada et al., 2004; Russel et al., 2004). As razões primárias podem ser determinadas por medições ambientais

se as condições de formação de aerossol orgânico secundário forem limitadas e se for possível obter um conjunto apreciável de dados (Turpin e Huntzicker, 1995), ou então através do desenvolvimento de inventários de emissão de fontes principais (Cabada et al., 2002) e são bastante maiores do que para as emissões de transportes.

A estimativa das incertezas para os inventários e para a razão $(CO/CE)_{\text{primário}}$ tem sido desenvolvidas a partir das incertezas dos factores de emissão e na informação da actividade das fontes (Cabada et al., 2002). Estas incertezas ocorrem em virtude de a razão CO/CE não ser consistente entre fontes, apresentando uma grande variação (Strader et al., 1999). Cabada et al. (2002) referem que as incertezas são maiores durante o Inverno, muito devido às emissões da queima de biomassa. Durante a queima de biomassa as emissões de carbono elementar e de carbono orgânico estão muito dependentes da natureza da madeira consumida e das características da combustão (Cabada et al., 2002). A razão primária de CO/CE é também influenciada pelas flutuações diárias e sazonais das emissões e pelas fontes locais (Strader et al., 1999).

Se a aproximação de Castro et al. (1999) for utilizada aos dados do Projecto “CARBOSOL” através da fórmula:

$$(CO)_{\text{secundário}} = (CO)_{\text{total}} - (CO/CE)_{\text{primário}} \times (CE) \quad \text{Equação III.1,}$$

a percentagem de CO secundário para todos os locais varia entre 62% e 81% no Inverno e entre 74% e 86% no Verão. Em AZO e AVE, surpreendentemente, existem percentagens mais elevadas de CO secundário no decurso do Inverno do que no Verão. Uma explicação possível para estes resultados é a existência de emissões primárias de aerossol carbonoso contendo razões CO/CE mais elevadas no Inverno. Diversos estudos demonstraram que a queima de biomassa leva normalmente a razões de emissão CO/CE mais elevadas (Cachier et al., 1989; Castro, 1997; Cabada et al., 2002; Park et al., 2003; Cao et al., 2005; Yang et al., 2005).

Os valores elevados da razão CO/CE registados em AZO e AVE são, muito provavelmente, explicados pela queima de biomassa para aquecimento doméstico. O marcador molecular da queima de biomassa – levoglucosano, medido pela Instituição Austríaca nas amostras em estudo, apresenta uma contribuição relativa para a queima de biomassa na matéria orgânica durante o Inverno de 13% e 52% em AZO e AVE, respectivamente (PDD, SIL, SOB e KPZ entre 8 e 32% durante o Inverno) (Tabela III.8).

Assim, torna-se claro que a queima de biomassa contribui para uma fracção significativa da matéria orgânica do aerossol durante o Inverno nos locais de amostragem (com maior incidência em AZO, AVE e KPZ) e influencia a razão $\text{CO}/\text{CE}_{\text{primário}}$.

Tabela III.8. Concentração média de levoglucosano e contribuição relativa da queima de biomassa na massa orgânica nos diferentes locais de amostragem.

Local	Estação Sazonal	Levoglucosano Média (ng.m^{-3})	Contribuição Relativa da Queima de Biomassa na Massa Orgânica* Média (%)
<i>AZO</i>	Verão	2,3	2,5
	Inverno	8,5	13
<i>AVE</i>	Verão	76,3	10
	Inverno	957	52
<i>PDD</i>	Verão	11	1,9
	Inverno	22	11
<i>SIL</i>	Verão	17	2,0
	Inverno	32	9,6
<i>SOB</i>	Verão	5,5	1,6
	Inverno	9,9	8,4
<i>KPZ</i>	Verão	66,3	5,6
	Inverno	579	32

*(100 x [levoglucosano]) / (1000 x 0,153 x [MO]).

Em AZO os elevados valores da razão CO/CE poderão também resultar de produção secundária a partir da conversão gás-partícula de COVs durante o transporte a longas distâncias de massas de ar poluídas de áreas continentais, ou então estar também relacionadas com emissões directas de compostos orgânicos hidrofóbicos, acumulados na camada superficial do oceano, com o “spray” marinho.

3.5.2. Concentrações de Carbono Negro - Etalómetro

A variação mensal da concentração média diária de carbono negro medida pelo etalómetro é apresentada na Figura III.19. Enquanto nos meses de Julho, Agosto e Novembro de 2002 se verifica um padrão evidente relacionado com actividades antropogénicas (picos de concentração pelas 8h00 e 20h00, possivelmente causados pelo tráfego automóvel, emissões de cozinha, aquecimento de casas) e com a ocorrência de inversões térmicas (picos de concentração entre as 00h00 e as 4h00), nos meses de Setembro e Outubro esse padrão não é notório. Para além disso, enquanto durante Julho e Agosto de 2002 as médias das concentrações medidas durante o dia (7h00 às 18h55) são superiores às medidas durante a noite (19h00 às 6h55), provavelmente associados a fenómenos de brisas

marítimas contaminadas, entre Setembro e Novembro de 2002 as médias são superiores durante a noite, o que poderá indicar, para além de inversões térmicas, a existência de emissões resultantes de queima de biomassa para aquecimento.

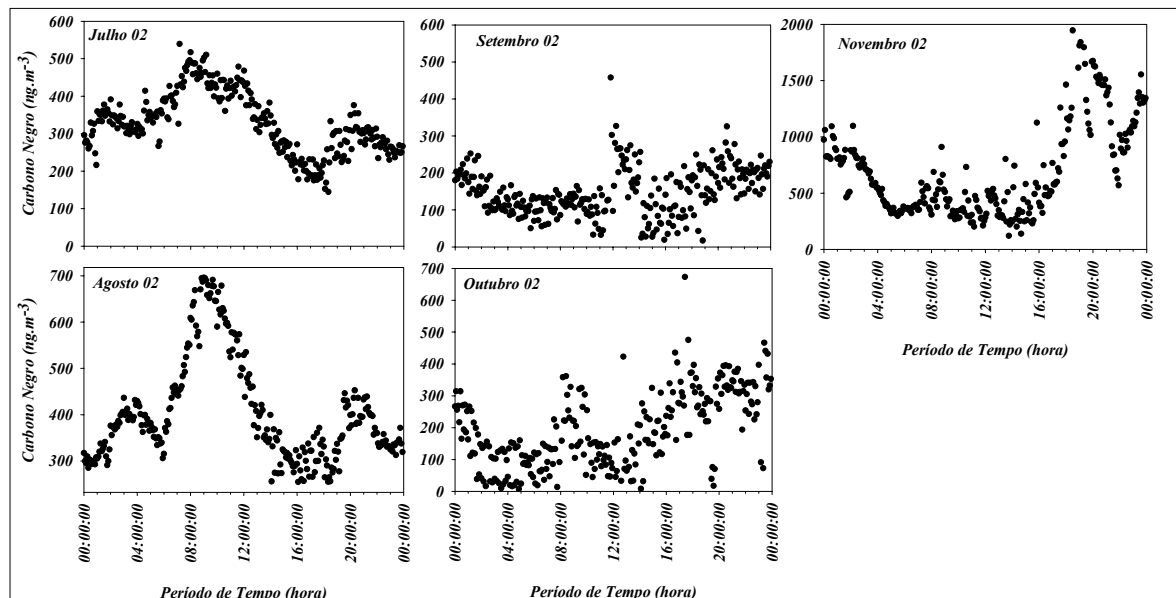


Figura III.19. Variação mensal da concentração média diária de carbono negro medida pelo etalómetro em AVE.

As concentrações médias semanais medidas ao longo do tempo para monóxido de carbono e carbono negro/ elemental (etalómetro e método termo-óptico) são apresentadas na Figura III.20. De forma geral, as concentrações médias medidas pelos dois métodos apresentam um comportamento similar ocorrendo aumentos de concentração com o aumento de monóxido de carbono, comprovando a estreita relação existente entre estes dois tipos de poluentes.

Os níveis de concentração de carbono negro medidos com recurso ao etalómetro ($0,63 \pm 0,5 \mu\text{g.m}^{-3}$) são em média 42% menores do que os de carbono elemental medidos pelo método termo-óptico ($1,1 \pm 0,6 \mu\text{g.m}^{-3}$). Esta diferença pode ser explicada pela utilização de um valor de coeficiente específico de atenuação de partículas (σ) definido pelo fabricante ($17 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), quando na realidade este valor se altera com a mudança de localização, fonte de carbono e fracção mássica (Rice, 2004).

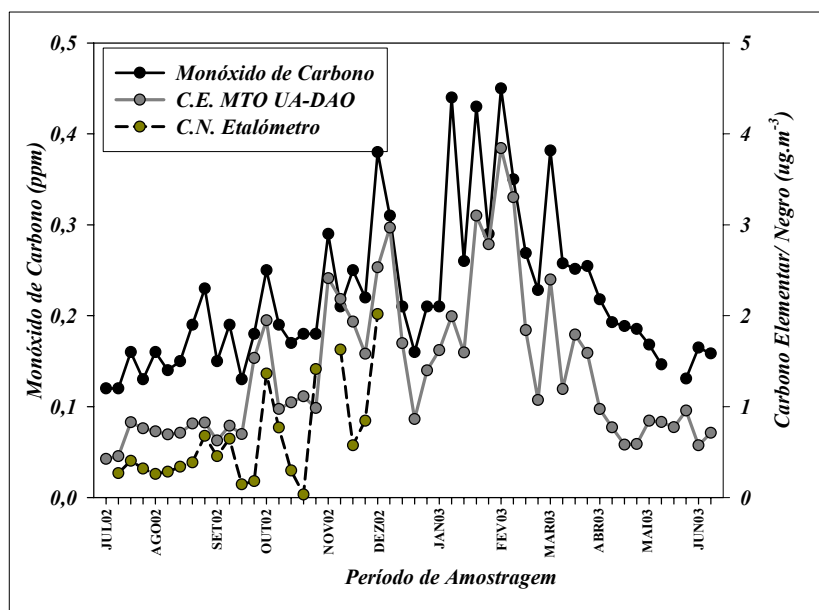


Figura III.20. Concentração média semanal de carbono negro/ elementar (etalômetro e método termo-óptico) e monóxido de carbono em AVE.

3.5.3. Distribuição Por Tamanhos

Durante 2002 e 2003 utilizou-se, no segundo amostrador de elevado caudal, esporadicamente, um impactor em cascata de 5 pratos e um filtro final. Na Tabela III.B presente no Apêndice III-2 são apresentadas as concentrações obtidas de material particulado. Na Figura III.21 são ilustrados os resultados da distribuição para os diferentes tamanhos aerodinâmicos da concentração mássica de material particulado, carbono orgânico e carbono elementar, nos diferentes períodos de amostragem.

De salientar que para amostragem de partículas com diâmetro superior a 7,2 µm foram utilizadas diferentes estruturas de fracionamento, resultando em intervalos de medição diferentes (Capítulo II). Assim, de Outubro 2002 a Fevereiro 2003, foi utilizada uma cabeça de pré- separação PM₁₀ (modelo Sierra SSI 1220), a qual permitiu a definição de um intervalo de 7,2 a 10 µm; e de Maio 2003 a Agosto 2003 foi utilizado um equipamento para partículas totais suspensas, resultando num intervalo entre 7,2 e 50 µm.

Entre as seis amostras disponíveis, três foram colhidas durante semanas caracterizadas por eventos importantes de precipitação (soma semanal de precipitação: 20 mm.H₂O – Outubro 02; 58 mm.H₂O – Dezembro; 44 mm.H₂O – Junho 03 → Figura III.C Apêndice III-1) e uma foi colhida durante uma semana em que ocorreram intensos fogos florestais em

Portugal (Agosto 03). Estes eventos afectaram as concentrações dos diferentes compostos medidos.

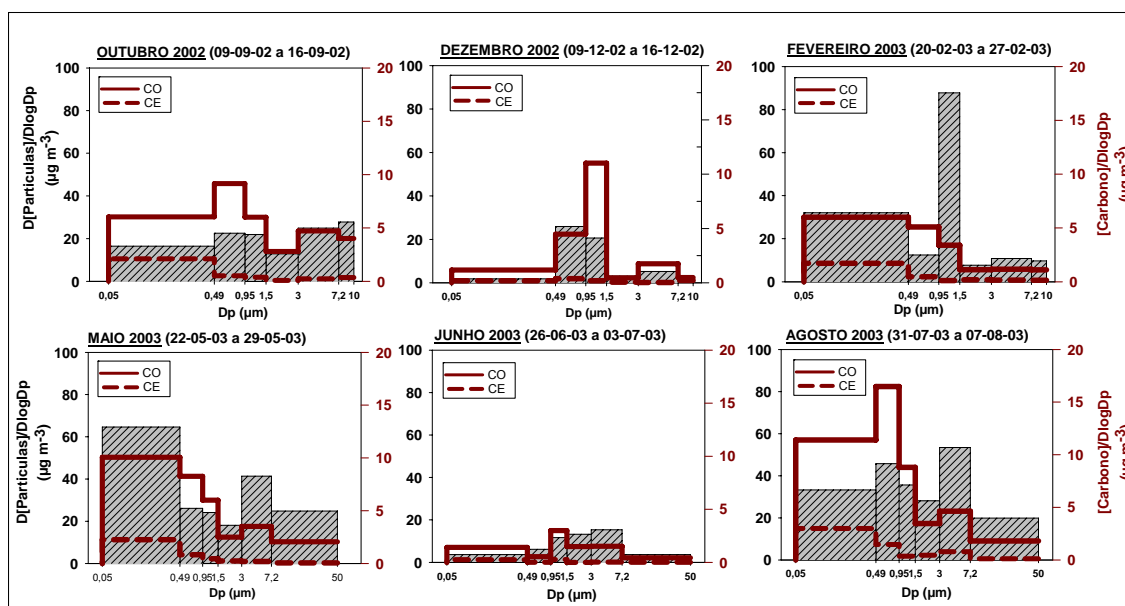


Figura III.21. Distribuição para os diferentes tamanhos aerodinâmicos da concentração mássica de material particulado (a cinzento), carbono orgânico e carbono elementar, em AVE, com a utilização de impactor em cascata.

Kadowaki (2000) refere que a distribuição por tamanhos do aerossol atmosférico é quase sempre multimodal. Salienta ainda que o aerossol atmosférico apresenta, normalmente, uma distribuição mássica bimodal, com o modo fino entre 0,1 e 1,0 μm , e o modo grosseiro com partículas superiores a 2,0 μm . Esta distribuição verifica-se na maior parte dos períodos de medição de aerossol em AVE. Este tipo de amostragem, para além de demonstrar a predominância de um comportamento bimodal, demonstra também, mais uma vez, a importância das partículas mais finas. Entre 54% e 89% do material colhido nestas amostras encontra-se em dimensões inferiores a 3 μm .

A análise dos resultados obtidos pelos parceiros “CARBOSOL” revelam, tal como esperado, que os compostos normalmente associados a emissões primárias (e.g. sal marinho – sódio e cloro) predominam no modo grosseiro, enquanto o aerossol secundário resultante de conversão gás-partícula (sulfato e amónio) permanece no modo fino (Figura III.22).

O aerossol carbonoso encontra-se, primordialmente, no material particulado fino tal como referido por diversos autores (e.g. Offenberget al., 2000). Em AVE verifica-se que a

percentagem de CO presente em partículas inferiores a 3 μm perfaz entre 66 e 84% do carbono total medido. O mesmo comportamento é identificado para o CE, uma vez que em partículas inferiores a 3 μm este corresponde entre 4 e 12% do carbono total (acima de 3 μm o CE corresponde entre 0,3 e 2% do carbono total). Em média, o CE e CO medidos em partículas inferiores a 3 μm , correspondem a 83% do carbono total medido.

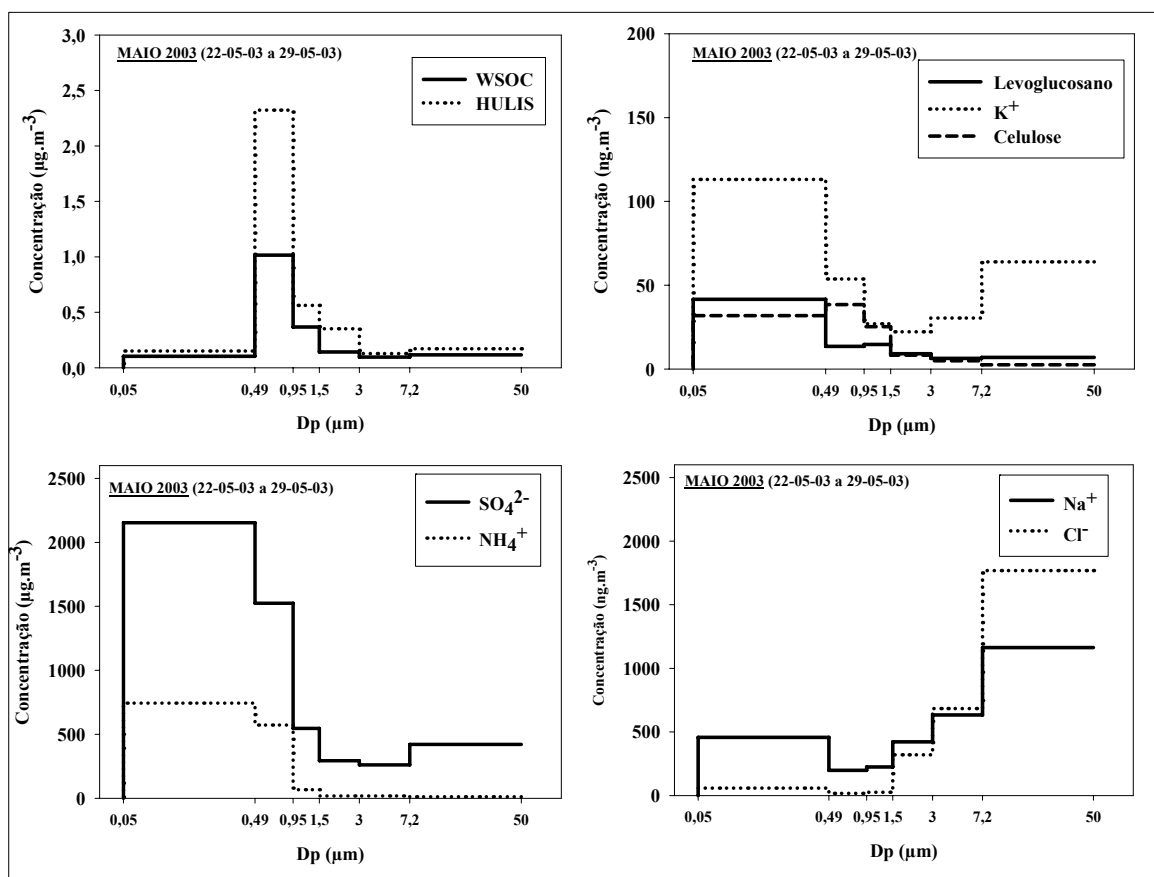


Figura III.22. Distribuição para os diferentes tamanhos aerodinâmicos da concentração dos diferentes elementos medidos por parte dos parceiros do “CARBOSOL”.

Esta distribuição de CO indica a importância dos processos de formação gás-partícula. Mesmo assim, em algumas amostras é observado um segundo modo na fracção grosseira, possivelmente devido a bio-aerossóis (e.g. pólen) ou condensação de COVs nas partículas grosseiras.

Tal como esperado, WSOC e HULIS apresentam uma distribuição por tamanhos similar, com o modo mais importante na gama sub-micrométrica. Em geral, existe menos HULIS e WSOC do que CO abaixo de 0,5 μm , sugerindo que a maior parte do material orgânico não polar está concentrado na fracção mais fina.

O potássio e o levoglucosano estão, maioritariamente, presentes no modo fino, indicando origem dominante desta fracção na queima de biomassa. Em algumas amostras, o levoglucosano apresenta também concentrações relevantes em partículas maiores que 1 μm .

Em algumas amostras, as distribuições por tamanhos do sulfato sub-micrométrico e CO são semelhantes, sugerindo uma mistura interna. Mesmo assim, noutras amostras (semanas chuvosas e período de fogos), existe uma maior concentração de CO do que de sulfato no modo sub-micrométrico, indicando a presença de misturas externas, resultantes de um processamento mais eficiente por parte das nuvens para o sulfato, ou uma nucleação preferencial de partículas de CO, nas plumas dos fogos florestais.

3.5.4. Carbono Orgânico–Identificação/Quantificação de Compostos Orgânicos por GC-MS

O extracto orgânico total resultante (TOE) obtido por pesagem após secagem do procedimento de extracção “soxhlet” com diclorometano corresponde em média entre 27% (PDD) e 60% (SOB) da massa orgânica calculada a partir do CO medido por método termo-óptico (a massa orgânica é calculada pela multiplicação do CO por um factor de 1,6 – Secção 3.5.1) (Tabela III.9). Num trabalho anterior desenvolvido no DAO foi obtida uma percentagem média de extracção nas mesmas condições para uma área florestal na Finlândia (Hyytiälä) de 31% (Boy et al., 2004).

Sazonalmente, verifica-se um aumento significativo da percentagem de extracção no Inverno (Outubro a Março), relativamente ao Verão (Abril a Setembro). Os aumentos percentuais mais acentuados de extracção com DCM verificam-se na maior parte dos locais em estudo (AZO, PDD, SIL, SOB e KPZ). Enquanto em AVE ocorreu um incremento da ordem dos 4%, nos outros locais esse incremento variou entre 16% (PDD) e 48% (SIL) (Tabela III.9).

O número de compostos individuais identificados e quantificados por GC-MS foi superior a 200. As famílias que apresentam maior número de compostos são ácidos (50), aromáticos (33), cetonas (27), alcanos (24), álcoois (23) e aldeídos (23). A fracção de massa orgânica identificada e quantificada por GC-MS variou entre 2% (PDD e SIL) e 4% (AZO e KPZ). Percentagens semelhantes foram obtidas em extractos de outras áreas rurais (Gogou et al., 1996; Pio et al., 2001-b; Brown et al., 2002). A Figura III.23 apresenta as percentagens

médias de massa orgânica quantificada, para cada família, nos diferentes locais de amostragem.

Tabela III.9. Percentagem sazonal e total de carbono orgânico extraído com diclorometano nos diferentes locais de amostragem.

Local	Média	Concentração Extracto em DCM (ng.m ⁻³)	[CO] TOT UA-DAO (ng.m ⁻³)	% Extraído com DCM relativamente ao [CO] TOT UA-DAO
<i>AZO</i>	Total	223	536	42
	Verão	97	648	15
	Inverno	186	311	60
<i>AVE</i>	Total	4100	7039	58
	Verão	2516	4511	56
	Inverno	6822	11386	60
<i>PDD</i>	Total	548	2070	26
	Verão	280	3998	7
	Inverno	262	1156	23
<i>SIL</i>	Total	1279	2943	43
	Verão	319	4950	6
	Inverno	1197	2205	54
<i>SOB</i>	Total	912	1519	60
	Verão	461	2852	16
	Inverno	444	717	62
<i>KPZ</i>	Total	4923	9177	54
	Verão	1632	7826	21
	Inverno	8042	13046	62

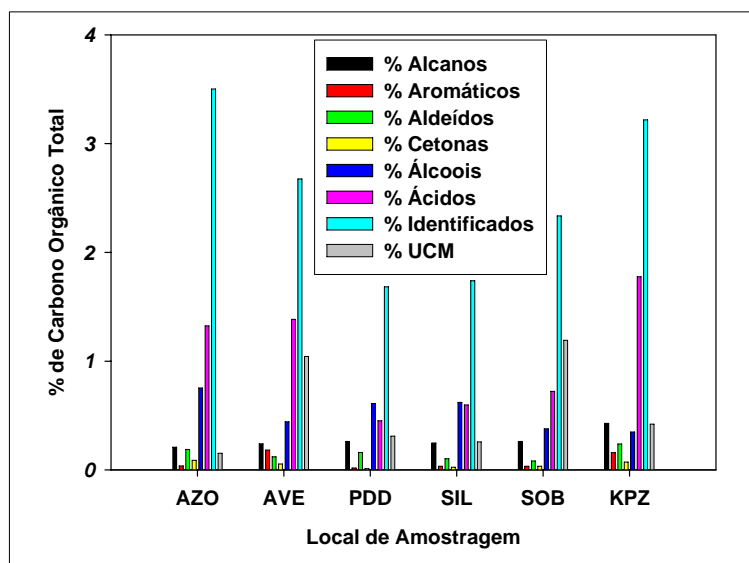


Figura III.23. Percentagem média de massa orgânica quantificada e identificada nos diferentes locais de amostragem entre Julho 2002 e Setembro de 2003.

Em geral, o material extraído e identificado apresenta médias totais de concentração mais elevadas para ácidos, álcoois e alcanos e inferiores para aldeídos, aromáticos e cetonas, nos locais de amostragem estudados (Figura III.23; Figura III.24; Tabela III.10).

As concentrações totais médias dos compostos identificados revelam concentrações mais elevadas em AVE e KPZ do que em AZO, PDD, SIL e SOB. Os resultados obtidos para AVE e KPZ estão no limite inferior da gama típica de concentrações totais em áreas continentais (100 a 10.000 ng.m^{-3}) e os resultados obtidos para todas as outras localizações (AZO, PDD, SIL, SOB) estão entre a gama típica para áreas mais remotas (áreas oceânicas: $0,1$ a 100 ng.m^{-3}) (Simoneit, 1986).

A Figura III.24 apresenta a variação sazonal (Verão – Abril a Setembro; Inverno – Outubro a Março) das concentrações médias para as diferentes famílias orgânicas, UCM, CO e CE.

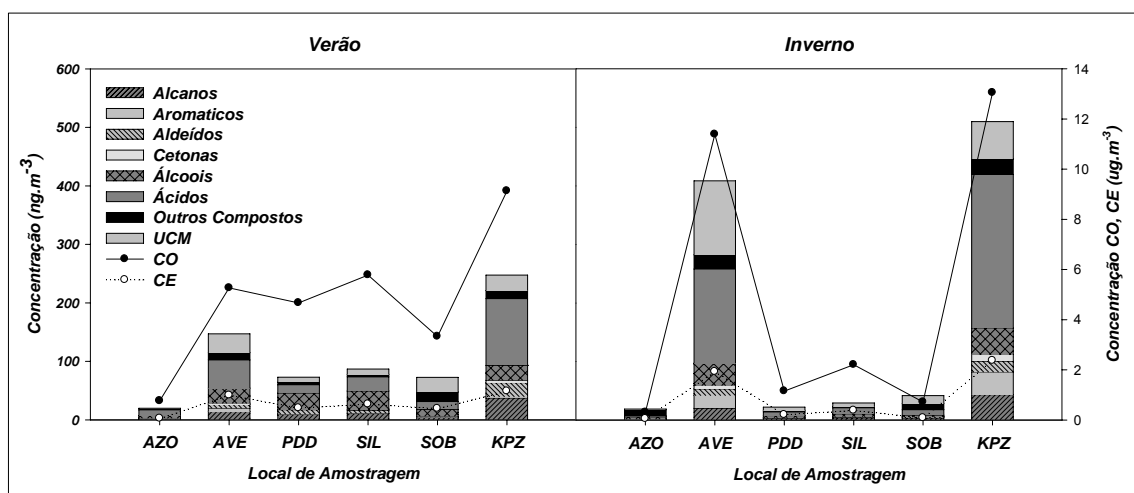


Figura III.24. Concentração média sazonal das famílias orgânicas, UCM, CE, CO nos diferentes locais de amostragem entre Julho 2002 e Setembro de 2003. (Outros Compostos – alcanos, fenóis, ftalatos e esteróis).

Tal como para a variação sazonal de CO, áreas a baixas altitudes, tais como AVE e KPZ, apresentam concentrações médias totais de compostos orgânicos superiores durante o Inverno (AVE: Verão (V) $\rightarrow 115 \text{ ng.m}^{-3}$, Inverno (I) $\rightarrow 282 \text{ ng.m}^{-3}$; KPZ: V $\rightarrow 221 \text{ ng.m}^{-3}$, I $\rightarrow 446 \text{ ng.m}^{-3}$), nas áreas remotas continentais a elevadas altitudes as concentrações máximas foram observadas durante o Verão (PDD: V $\rightarrow 64,4 \text{ ng.m}^{-3}$, I $\rightarrow 16,9 \text{ ng.m}^{-3}$; SIL: V $\rightarrow 78,0 \text{ ng.m}^{-3}$, I $\rightarrow 21,1 \text{ ng.m}^{-3}$; SOB: V $\rightarrow 47,7 \text{ ng.m}^{-3}$; I $\rightarrow 28,0 \text{ ng.m}^{-3}$). No local marítimo remoto – AZO – não foi detectada uma variação sazonal clara (AZO: V $\rightarrow 19,2 \text{ ng.m}^{-3}$, I $\rightarrow 17,8 \text{ ng.m}^{-3}$).

A avaliação subsequente das diferentes famílias orgânicas é apresentada por ordem de eluição das respectivas fracções em cromatografia preparativa: a) alcanos alifáticos, b) compostos aromáticos, c) aldeídos e cetonas alifáticas; d) álcoois alifáticos, e) ácidos alifáticos. É ainda incluída a secção f) contendo a avaliação dos marcadores moleculares identificados e a avaliação da correlação entre os compostos orgânicos e as fontes contributivas. As Tabelas III.10 e III.11 apresentam sumários sazonais dos resultados analíticos e dos parâmetros geoquímicos obtidos nos diferentes locais de amostragem para as diferentes famílias identificadas.

Tabela III.10. Sumário de resultados analíticos obtidos para o aerossol orgânico dos diferentes locais de amostragem (des. série descontínua).

	AZO	AVE	PDD	SIL	SOB	KPZ
<u>ALCANOS</u>						
C. Média (ng.m ⁻³):	1,3 (V) – 0,7 (I)	14 (V) – 20 (I)	9,7 (V) – 2,8 (I)	11 (V) – 3,6 (I)	4,2 (V) – 3,8 (I)	37 (V) – 43 (I)
C. Max.(ng.m ⁻³):	1,6 (C ₃₁)	10 (C ₂₂)	6,6 (C ₂₉)	8,4 (C ₂₇)	1,3 (C ₃₁)	21,5 (C ₂₇)
Variação Carbono:	C ₁₃ – C ₃₃	C ₁₃ – C ₃₃	C ₁₃ – C ₃₃	C ₁₃ – C ₃₄	C ₁₃ – C ₃₃	C ₁₃ – C ₃₃
Cmax.:	C ₂₇ ;C ₂₉ ;C ₃₁	C ₂₂ ;C ₂₇ ;C ₂₉ ;C ₃₁	C ₂₁ ;C ₂₇ ;C ₂₉ ;C ₃₁	C ₂₄ ;C ₂₅ ;C ₂₇ ;C ₂₉ ;C ₃₁	C ₂₇ ;C ₂₉ ;C ₃₁	C ₂₃ ;C ₂₇ ;C ₂₉
<u>AROMATICOS</u>						
C. Média (ng.m ⁻³):	0,2 (V) – 0,2 (I)	5,8 (V) – 22 (I)	0,3 (V) – 0,4 (I)	0,7 (V) – 1,4 (I)	0,8 (V) – 0,3 (I)	2,7 (V) – 39 (I)
C. Max. (ng.m ⁻³):	0,8	4,2	0,6	0,6	0,2	5,8
	(Metil-antracenos)	(Benzo[e]pireno)	(Metil-antracenos)	(Metil-antracenos)	(Benzo[a]antraceno)	(Flouranteno)
<u>ALDEÍDOS</u>						
C. Média (ng.m ⁻³):	1,2 (V) – 0,7 (I)	3,1 (V) – 8,0 (I)	7,1 (V) – 0,9 (I)	4,6 (V) – 0,7 (I)	0,9 (V) – 1,4 (I)	23 (V) – 15 (I)
C. Max.(ng.m ⁻³):	1,4 (C ₂₈)	3,0 (C ₂₂)	8,6 (C ₂₆)	4,8 (C ₂₆)	1,0 (C ₂₅)	12 (C ₂₈)
Variação Carbono:	C ₁₄ – C ₃₀ (des.)	C ₁₅ – C ₃₀ (des.)	C ₁₂ – C ₃₀ (des.)	C ₁₁ – C ₃₀ (des.)	C ₁₂ – C ₃₀ (des.)	C ₁₂ – C ₃₀ (des.)
Cmax.:	C ₂₆ ; C ₂₈ ; C ₃₀	C ₂₂ ; C ₂₃ ; C ₂₆ ; C ₂₈	C ₂₆	C ₂₄ ; C ₂₆	C ₁₄ ;C ₁₅ ;C ₂₅ ;C ₂₆ ;C ₂₈	C ₂₂ ;C ₂₄ ;C ₂₆ ;C ₂₈
<u>CETONAS</u>						
C. Média (ng.m ⁻³):	0,2 (V) – 0,1 (I)	0,6 (V) – 0,2 (I)	0,3 (V) – 0,1 (I)	0,9 (V) – 0,3 (I)	0,3 (V) – 0,2 (I)	3,4 (V) – 3,3 (I)
C. Max.(ng.m ⁻³):	1,2 (C ₂₉)	1,9 (C ₂₉)	0,3 (C ₂₉)	1,7 (C ₂₉)	0,3 (C ₁₉)	3,3 (C ₂₈)
Variação Carbono:	C ₁₇ -C ₂₉ (des.)	-----	C ₁₇ -C ₂₉ (des.)	C ₁₆ -C ₃₁ (des.)	C ₁₄ – C ₃₁ (des.)	C ₁₄ -C ₃₁ (des.)
Cmax.:	C ₂₇ ;C ₂₉	C ₂₉	C ₂₅ ; C ₂₉	C ₂₃ ;C ₂₅ ;C ₂₇ ;C ₂₉	C ₁₅ -C ₁₇ ;C ₁₉ ;C ₂₁ -C ₂₃ ;C ₂₉	C ₂₁ ;C ₂₃ ;C ₂₉ ;C ₃₁
<u>ÁLCOOIS</u>						
C. Média (ng.m ⁻³):	3,7 (V) – 3,0 (I)	20 (V) – 25 (I)	27 (V) – 2,9 (I)	30 (V) – 3,7 (I)	11 (V) – 2,0 (I)	26 (V) – 45 (I)
C. Max.(ng.m ⁻³):	7,1 (C ₂₈)	25 (C ₂₆)	36 (C ₂₉)	32 (C ₂₆)	9,9 (C ₂₈)	24 (C ₂₆)
Variação Carbono:	C ₁₂ -C ₃₀	C ₁₂ -C ₃₀	C ₁₂ -C ₃₀	C ₁₂ -C ₃₀	C ₁₂ -C ₃₀	C ₁₂ -C ₃₀
Cmax.:	C ₂₆ ;C ₂₈	C ₂₃ ;C ₂₆	C ₂₆ ;C ₂₉	C ₂₄ ;C ₂₆	C ₁₄ ;C ₁₆ ;C ₁₈ ;C ₂₅ ;C ₂₆ ;C ₂₈	C ₁₂ ;C ₂₆
<u>ÁCIDOS</u>						
C. Média (ng.m ⁻³):	7,3 (V) – 1,3 (I)	25 (V) – 42 (I)	8,5 (V) – 4,4 (I)	15 (V) – 6,6 (I)	7,0 (V) – 6,5 (I)	79 (V) – 155 (I)
C. Max.(ng.m ⁻³):	15 (C ₂₂)	18 (C ₂₄)	9,8 (C ₁₆)	5,4 (C ₁₆)	7,2 (C ₁₆)	51 (C ₂₂)
Variação Carbono:	C ₉ -C ₃₀	C ₉ -C ₃₂	C ₈ -C ₃₀	C ₁₂ -C ₃₀	C ₇ -C ₃₀	C ₈ -C ₃₀
Cmax.:	C ₁₆ ;C ₂₂ ;C ₂₄	C ₁₆ ;C ₂₄	C ₁₆	C ₁₆ ;C ₂₂ ;C ₂₄ ;C ₂₆	C ₁₆ ;C ₁₈	C ₁₆ ;C ₂₂ ;C ₂₄
<u>UCM</u>						
C. Média (ng.m ⁻³):	0,7 (V) – 1,1 (I)	32 (V) – 126 (I)	8,5 (V) – 5,2 (I)	8,9 (V) – 6,2 (I)	25 (V) – 14 (I)	26 (V) – 66 (I)
C. Max.(ng.m ⁻³):	4,4	277	15	14	74	131

Tabela III.11. Média dos diferentes cálculos matemáticos para as famílias orgânicas nos locais de amostragem do “CARBOSOL” durante o Verão e Inverno.

	<u>AZO</u>	<u>AVE</u>	<u>PDD</u>	<u>SIL</u>	<u>SOB</u>	<u>KPZ</u>
<u>ALCANOS</u>						
CPI Global:	5,1 – 2,5	2,5 – 1,5	5,5 – 2,2	8,2 – 2,1	3,2 – 1,5	7,6 – 1,6
WNA (ng.m ⁻³):	0,9 – 0,4	6,8 – 4,2	6,5 – 1,1	9,1 – 1,2	2,0 – 0,6	24 – 9,8
WNA (%):	58 – 43	45 – 23	66 – 37	72 – 32	47 – 19	71 – 24
UCM:R:	1,0 – 1,7	2,9 – 7,8	1,2 – 2,1	0,9 – 2,4	5,0 – 3,8	1,4 – 1,8
<u>ÁLCOOIS</u>						
CPI Global:	14 – 18	13 – 5,5	32 – 12	24 – 8,9	12 – 3,1	14 – 12
WNAL (ng.m ⁻³):	3,6 – 3,3	17 – 16	23 – 2,4	29 – 2,9	7,9 – 0,9	21 – 31
WNAL (%):	83 – 90	84 – 63	94 – 80	90 – 75	77 – 46	85 – 73
<u>ÁCIDOS</u>						
CPI Global:	5,2 – 4,9	4,2 – 6,2	8,4 – 5,3	5,5 – 4,0	5,9 – 6,4	5,0 – 4,3
WNAC (ng.m ⁻³):	5,7 – 0,9	16 – 28	8,5 – 2,8	10 – 3,9	5,6 – 4,6	44 – 93
WNAC (%):	67 – 67	59 – 70	76 – 69	66 – 59	72 – 73	64 – 60
C _{18:0} /C _{18:1} :	2,2 – 3,3	7,7 – 8,1	1,7 – 2,8	2,3 – 4,6	2,1 – 6,4	4,9 – 7,6
C _{18:0} /C _{16:0} :	0,8 – 0,6	0,8 – 0,6	0,6 – 0,6	0,7 – 0,9	0,6 – 0,9	0,6 – 0,5
C _{18:0} /C _{18:2} :	4,7 – 8,2	14 – 11	0,9 – 11	1,6 – 17	1,5 – 29	3,0 – 14
<u>AROMATICOS</u>						
CPAHS/TPAHS:	0,11 – 0,16	0,65 – 0,65	0,54 – 0,72	0,43 – 0,73	0,46 – 0,71	0,64 – 0,66
MP/P:	n.d.	1,03 – 2,51	3,45 – 2,75	n.d. – 0,25	n.d.	4,61 – 2,52
BeP/(BeP+BaP):	1,00 – 0,89	0,66 – 0,63	0,91 – 0,75	0,93 – 0,93	n.d.	0,83 – 0,63
Fl/(Fl+Py):	1,00 – 1,00	0,45 – 0,49	0,61 – 0,60	0,59 – 0,56	n.d. – 0,83	0,54 – 0,53
IP/(IP+BgP):	0,48 – 0,49	0,41 – 0,41	0,46 – 0,49	0,35 – 0,43	n.d. – 0,45	0,42 – 0,46
Ba/(Ba+CT):	n.d.	0,36 – 0,46	n.d. – 0,62	0,53 – 0,36	n.d. – 0,61	0,57 – 0,39
BaPe	1,8E ⁻⁴ – 4,7E ⁻³	0,42 – 1,85	0,01 – 0,03	0,01 – 0,04	1,9E ⁻⁴ – 0,01	0,12 – 2,43

(n.d. – não definido)

3.5.4.a. *n*-Alcanos

Os *n*-alcanos encontrados no ambiente são emitidos por diversas fontes, tais como a queima de combustíveis fósseis e material biológico (Young e Wang, 2002). Nas emissões de veículos automóveis, os *n*-alcanos particulados são formados a partir de óleos lubrificantes e queima incompleta de combustíveis fósseis (Rogge et al., 1993-a); os *n*-alcanos de origem biogénica são produzidos pela queima de biomassa (Kadowaki, 1994), desagregação de ceras vegetais e suspensões de pólen, microorganismos (e.g. bactérias, fungos) e resíduos de insectos (Simoneit e Eglinton, 1977).

Nos locais de amostragem estudados, o comprimento da cadeia de *n*-alcanos variou de C₁₃ a C₃₄ e as médias totais de concentração variaram entre 1,0 ng.m⁻³ (AZO) e 40 ng.m⁻³ (KPZ). Os *n*-alcanos com menos de 20 átomos de carbono apresentaram, durante todos os períodos mensais, concentrações médias baixas (< 1,1 ng.m⁻³). Simoneit e Mazurek (1982) referem que este comportamento pode ser atribuído a deficiências na amostragem e extracção, motivadas pela volatilidade destes compostos. Por esta razão, as concentrações de compostos com cadeia linear inferior a C₂₀ devem ser interpretadas com precaução. Na Figura III.25 é apresentado um cromatograma típico da fracção 1 correspondente aos *n*-alcanos.

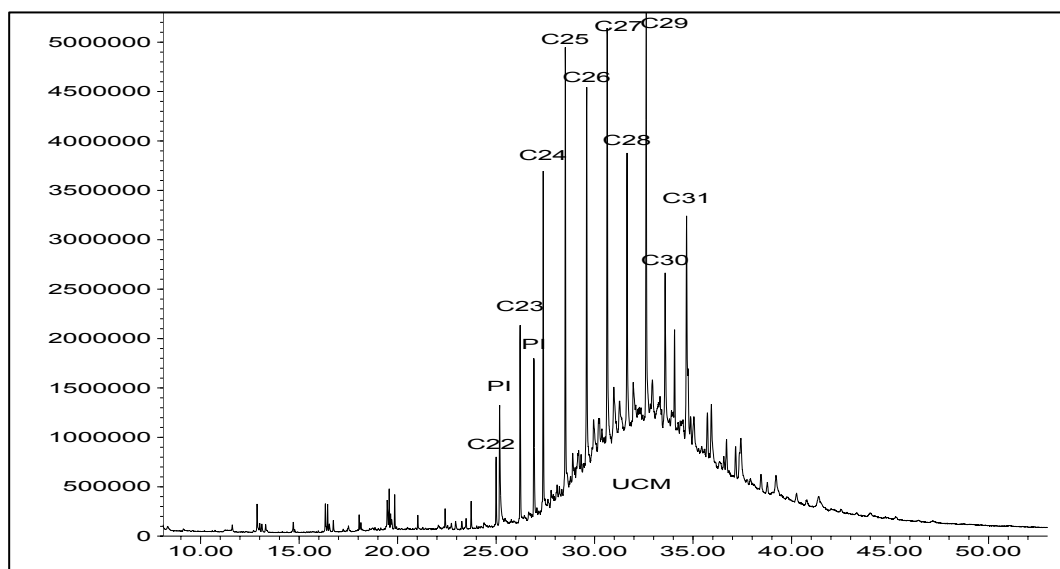


Figura III.25. Cromatograma típico de *n*-alcanos (Corrente Iónica Total). C₂₂-C₃₁ – *n*-alcanos entre *n*-docosano e *n*-hentriacontano. Amostra de AVE referente a Novembro 2002. PI – Padrões Internos; UCM – Mistura Complexa não Resolvida.

Sazonalmente, as médias de concentração de *n*-alcanos são superiores no Inverno em AVE e KPZ e durante o Verão em AZO, PDD, SIL e SOB (Tabela III.10). A concentração média sazonal de *n*-alcanos apresenta variações relativas mais significativas para AZO, PDD e SIL (> 45%) do que para AVE, SOB e KPZ (< 30%).

Os locais estudados no âmbito do projecto “CARBOSOL” apresentam, geralmente máximos de concentração para *n*-alcanos a diferentes comprimentos de cadeia de carbono, dependendo da estação: durante os meses de Verão os máximos de concentração são atingidos por compostos como C₂₇, C₂₉ e C₃₁, indicando presença significativa de fontes biogénicas (Mazurek e Simoneit, 1984); durante o Inverno os *n*-alcanos com cadeias de carbono menores prevalecem (e.g. PDD – alcano C₂₁; SIL – alcano C₂₅; KPZ – alcano C₂₃), podendo ser indicativo da presença de fontes petrogénicas ou microbiológicas (Simoneit, 1989) ou ainda de uma menor volatilização do material semi-volátil no Inverno (Figura III.26, Tabela III.12). De acordo com Simoneit (1989), a exaustão de veículos a diesel apresenta um máximo relativo para o alcano C₂₃. Na Figura III.26 e na Tabela III.12 são apresentadas variações da concentração média mensal e sazonal de *n*-alcanos, respectivamente. Estas, indicam a importância relativa da presença de influência biogénica e antropogénica.

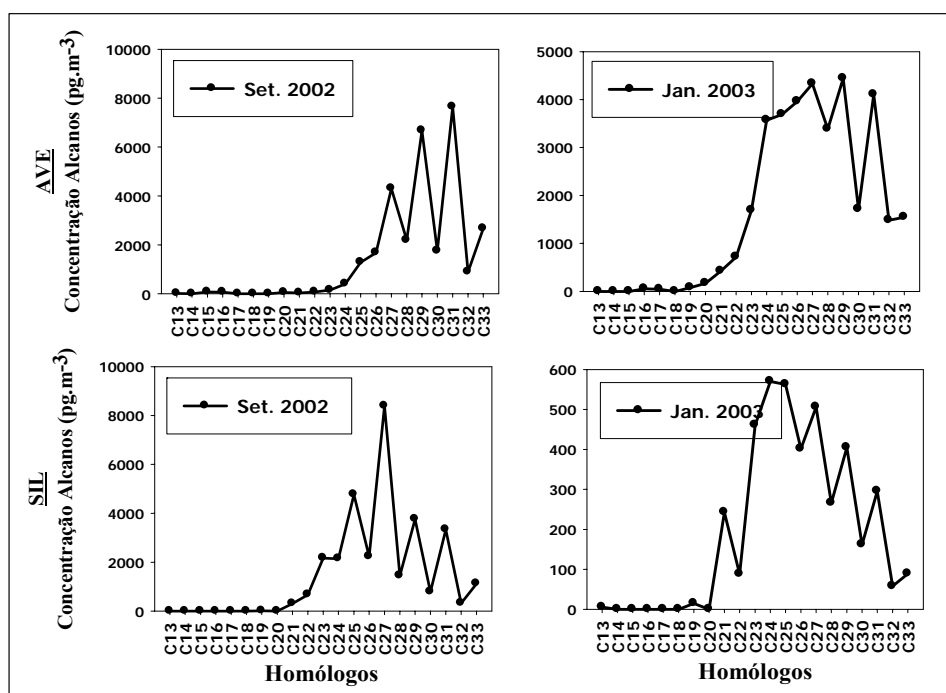


Figura III.26. Variação da concentração média mensal de *n*-alcanos em AVE e SIL durante Setembro de 2002 e Janeiro de 2003.

Tabela III.12. Concentração média sazonal de *n*-alcanos entre C₂₀ e C₃₄ nos locais de amostragem.

(pg.m ⁻³)	Estação	AZO	AVE	PDD	SIL	SOB	KPZ
C ₂₀	Verão	13,6	60,7	7,9	---	46,8	---
	Inverno	---	55,3	31	---	51,6	457
C ₂₁	Verão	29,4	86,7	16,7	82,3	174	217
	Inverno	10,9	149	93,8	87,2	126	2054
C ₂₂	Verão	23,1	1257	29,3	186	186	292
	Inverno	11,3	238	77,3	89,5	163	2785
C ₂₃	Verão	47,0	161	145	498	303	765
	Inverno	11,2	697	137	227	209	3885
C ₂₄	Verão	31,9	264	178	409	330	1034
	Inverno	38,7	1537	130	328	266	4733
C ₂₅	Verão	105	541	771	1374	407	3172
	Inverno	68,5	1640	269	433	263	3437
C ₂₆	Verão	59,0	774	435	513	225	1628
	Inverno	70,8	2130	237	337	289	3570
C ₂₇	Verão	226	1867	1674	3211	611	9789
	Inverno	133	2840	455	594	426	5473
C ₂₈	Verão	55,2	1014	438	448	217	1400
	Inverno	48,7	1910	174	252	323	2564
C ₂₉	Verão	274	3352	2661	2858	764	8908
	Inverno	153	2943	462	527	446	5270
C ₃₀	Verão	48,0	750	307	295	158	943
	Inverno	49,1	1299	126	159	277	1772
C ₃₁	Verão	327	3237	2259	2450	796	5232
	Inverno	123	2574	386	415	439	4002
C ₃₂	Verão	14,4	418	134	144	111	485
	Inverno	31,7	700	80,6	78,3	236	914
C ₃₃	Verão	64,9	780	469	532	219	1484
	Inverno	62,5	864	170	137	254	1225
C ₃₄	Verão	---	---	---	141	69,0	105
	Inverno	---	---	---	---	---	278

As médias mensais do índice de preferência de carbono (CPI) e a proporção de ceras em *n*-alcanos (WNA) são apresentadas para todos os locais de amostragem na Figura III.27. Os cálculos de CPI revelam uma influência antropogénica durante todo o período de amostragem em AVE (CPI<3), e durante o Inverno para todas as outras localizações (Tabela III.11).

O cálculo de WNA mostra uma contribuição mais importante de ceras vegetais provenientes de plantas de grande porte para as concentrações de *n*-alcanos, durante o Verão, em todas as localizações. Verifica-se ainda que existe uma menor contribuição anual média desta fonte para AVE e SOB (aproximadamente 30%) em comparação com valores acima de 47% para as outras localizações (Tabela III.11).

A maior importância de fontes antropogénicas para os *n*-alcanos em AVE e SOB também é indicada pela razão UCM:R, uma vez que apresenta valores médios sazonais acima de 2,9 nestes locais, em comparação com valores abaixo de 2,4 para todos os outros. A variação mensal desta razão para AVE (1,7 a 12) e SOB (1,4 a 8,2) situa-se no mesmo intervalo das medições observadas para atmosferas urbanas do Oeste dos Estados Unidos da América (0,9 a 25) (Simoneit, 1989). Os outros locais (AZO, PDD, SIL, KPZ) apresentam resultados similares aos obtidos para áreas rurais também do Oeste dos Estados Unidos da América (0,2 a 4,0) (Simoneit, 1989).

Sazonalmente, enquanto SOB apresenta a média da razão UCM:R superior durante o Verão, todos os outros locais apresentam valores superiores durante o Inverno. Assim, parece que em SOB a contaminação por emissões antropogénicas ocorreu como resultado do transporte de poluentes a longas distâncias, através da introdução de ar contaminado da camada de mistura nos níveis troposféricos mais elevados. Uma outra hipótese é a contaminação da atmosfera local devido a trabalhos de construção que decorreram durante o Verão.

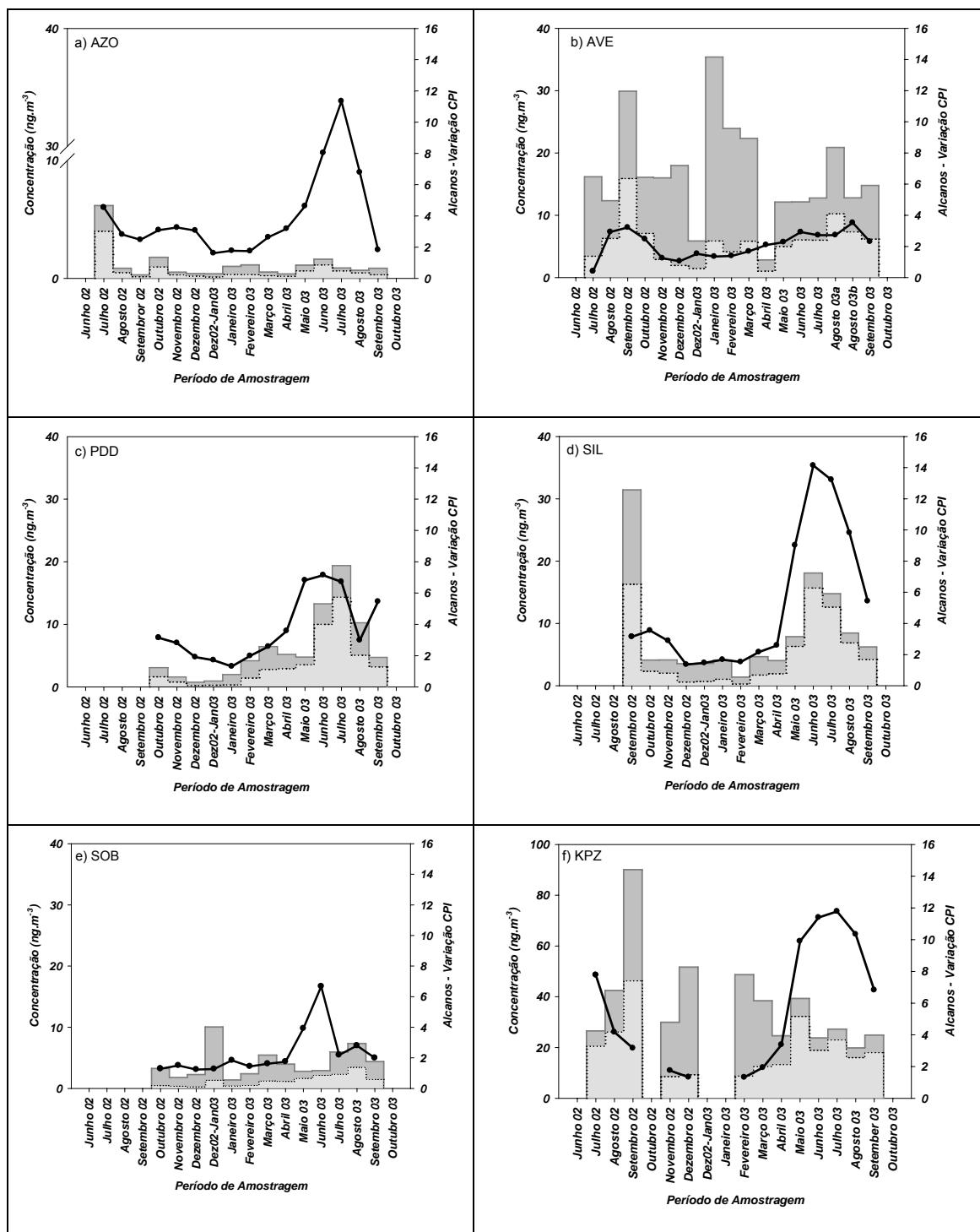


Figura III.27. Média mensal da concentração de *n*-alcanos antropogénicos (cinzento escuro) e de *n*-alcanos resultantes de ceras vegetais (cinzento claro); variação do CPI global (linha a preto) nos locais de amostragem do “CARBOSOL”.

3.5.4.b. Compostos Aromáticos Policíclicos (PAHs)

Os principais mecanismos de emissão de compostos aromáticos policíclicos estão relacionados com a utilização de combustíveis, nomeadamente através da pirosíntese a partir de precursores alifáticos e aromáticos e através da emissão de PAHs não destruídos pelas elevadas temperaturas durante a combustão (Howsam e Jones, 1998).

A pirosíntese é dominada por processos de adição envolvendo radicais C_2 e C_4 , resultantes da destruição parcial de espécies alifáticas e orgânicas complexas a temperaturas elevadas e na presença de atmosferas pobres em oxigénio. Os radicais formados aquando do abaixamento da temperatura combinam-se originando PAHs (Howsam e Jones, 1998). Um outro processo de pirosíntese envolve a formação de PAHs a partir de derivados do benzeno com remoção de moléculas de água (Simoneit, 1998).

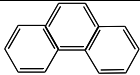
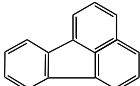
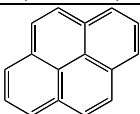
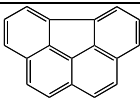
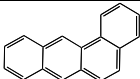
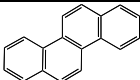
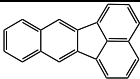
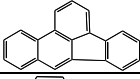
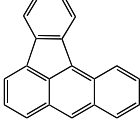
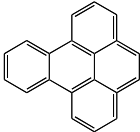
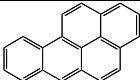
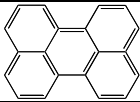
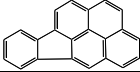
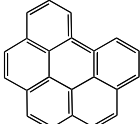
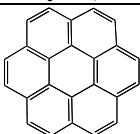
Antes da queima, os combustíveis fósseis apresentam quantidades variáveis de PAHs. O petróleo e seus derivados contêm uma quantidade diminuta deste tipo de compostos, ao passo que o carvão apresenta concentrações mais elevadas. Já a biomassa, na generalidade, não contém PAHs (Simoneit, 2002).

Estudos efectuados demonstram que os PAHs são transportados a longas distâncias. Exemplos disso, são os estudos efectuados por Lunde e Bjørseth (1977) em que foram detectados na Escandinávia PAHs provenientes do Reino Unido, e por Marty e Salot (1982) em que foram detectados PAHs sobre o oceano Atlântico.

Nos aerossóis, os PAHs predominantes apresentam mais de 5 anéis benzénicos (Westerholm et al., 1988; Alves, 2001), uma vez que os compostos com número inferior a 5 anéis se distribuem entre a fase gasosa e a fase particulada. O estudo de compostos com 2 anéis benzénicos (no estado gasoso) é possível através do recurso a materiais adsorventes (resinas XAD-2, espuma de poliuretano ou Tenax) no decurso da amostragem (Alves, 2001). Neste trabalho não foi utilizado qualquer tipo de material adsorvente, resultando na quantificação de PAHs não substituídos com 3 ou mais anéis benzénicos.

Nos locais estudados, os PAHs não substituídos identificados variam entre o fenantreno (3 anéis benzénicos) e o coroneno (7 anéis benzénicos). Na Tabela III.13 é apresentada a massa molecular, o número de anéis benzénicos e a estrutura molecular dos PAHs não substituídos, quantificados neste trabalho.

Tabela III.13. Massa molecular, número de anéis benzénicos e a estrutura molecular dos PAHs não substituídos quantificados.

Figura III.29 (Pico N°)	PAH	Massa Molecular	Número de Anéis Benzénicos	Estrutura Molecular
---	Fenantreno	178	3	
1	Fluoranteno	202	4	
2	Pireno	202	4	
3	Benzo[g,h,i]fluoranteno	226	4	
4	Benzo[a]antraceno	228	4	
5	Criseno	228	4	
6	Benzo[k]fluoranteno	252	5	
7	Benzo[b]fluoranteno	252	5	
8	Benzo[a]fluoranteno	252	5	
9	Benzo[e]pireno	252	5	
10	Benzo[a]pireno	252	5	
11	Perileno	252	5	
12	Indeno[1,2,3-cd]pireno	276	6	
13	Benzo[g,h,i]perileno	276	6	
14	Coroneno	300	7	

Na Figura III.28 é apresentado um cromatograma característico da fracção correspondente aos compostos aromáticos e na Tabela III.14 são apresentadas as concentrações médias totais dos PAHs não substituídos quantificados nos diferentes locais de amostragem.

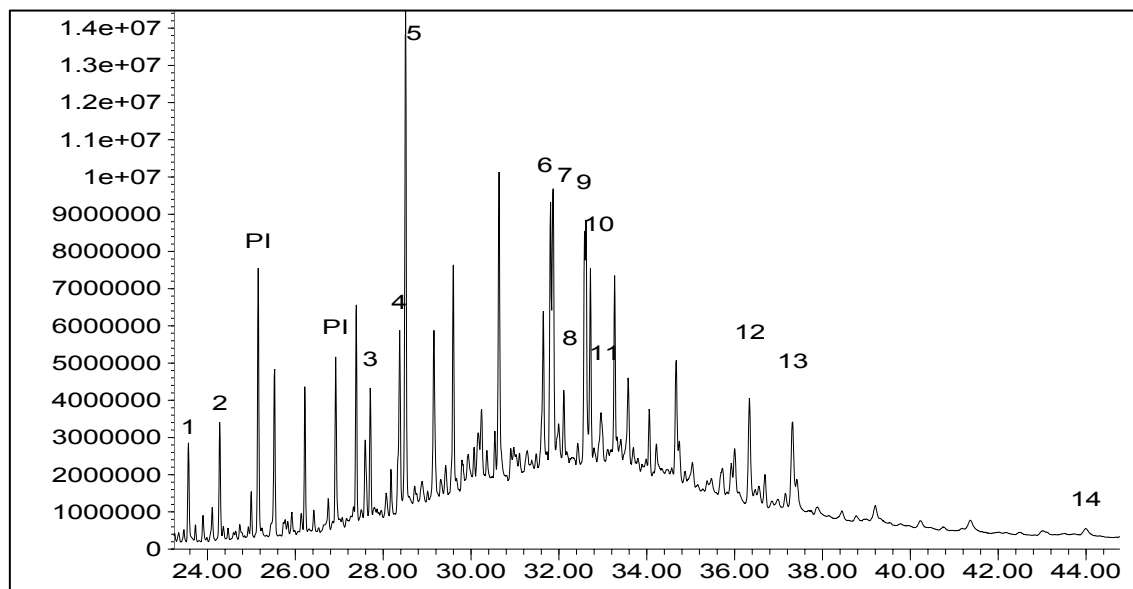


Figura III.28. Cromatograma típico da fracção aromática (Corrente Iónica Total). Amostra de AVE referente a Novembro 2002. PI – Padrões Internos.

Tabela III.14. Média total de PAHs não substituídos identificados no projecto “CARBOSOL”.

*	AZO (pg.m ⁻³)	AVE (pg.m ⁻³)	PDD (pg.m ⁻³)	SIL (pg.m ⁻³)	SOB (pg.m ⁻³)	KPZ (pg.m ⁻³)
**	4,0±2	40,7±51	10±8	66±70	13±8	333±503
1	2,8±3	256±284	35±25	95±86	23±19	943±1632
2	----	284±275	20±14	71±67	9,5±5	796±1249
3	7,8±4	362±423	18±14	52±44	16±7	972±1245
4	14	552±650	26±9	45±23	135±129	1052±1177
5	5,0±3	727±778	21±22	59±51	48±48	1450±1809
6	3,8±1	1051±973	36±25	96±87	21±18	1095±1575
7	14±21	1118±1019	27±20	65±44	17±14	896±1228
8	----	178±226	----	54	----	473±132
9	17±15	1243±1091	45±26	97±57	37±30	1393±1515
10	24	741±802	27±16	54±46	18±8	1103±1004
11	----	181±175	----	----	----	362±94
12	21±28	876±745	34±18	67±31	28±8	928±1010
13	----	1215±819	36±22	81±45	25±23	1082±1112
14	----	172±143	----	26	----	295±325

* Ver Tabela III.13 e Figura III.28. ** Fenantreno.

De forma geral e tal como esperado, os PAHs não substituídos, com concentrações médias totais mais elevadas, apresentam 5 ou mais anéis benzénicos. A única exceção ocorre em SOB onde os PAHs não substituídos apresentam maiores concentrações em compostos com 4 anéis benzénicos (Tabela III.14).

As concentrações médias mensais de compostos individuais aromáticos nunca excederam $5,8 \text{ ng.m}^{-3}$ (KPZ, Fevereiro de 2002, fluoranteno) (Tabela III.10). Esta concentração é duas a cinco vezes superior à concentração máxima medida em outras áreas rurais da Europa (e.g. Grécia $\rightarrow 2,0 \text{ ng.m}^{-3}$ (Gogou et al., 1996); Suécia $\rightarrow 3,0 \text{ ng.m}^{-3}$ (Prevedouros et al., 2004-b); Finlândia $\rightarrow 0,7 \text{ ng.m}^{-3}$ (Prevedouros et al., 2004-b)).

Os PAHs não substituídos são compostos com elevada perigosidade para a saúde e para o ambiente. O exemplo mais paradigmático da perigosidade destes compostos está relacionado com o benzo[a]pireno. Este composto é muitas vezes utilizado para avaliar os níveis de toxicidade da matéria particulada (Simoneit, 2002). Alguns países tencionam adoptar níveis máximos médios anuais para alguns PAHs. Enquanto o Reino Unido propõe a concentração de $0,25 \text{ ng.m}^{-3}$, como nível médio máximo anual para o benzo[a]pireno (Prevedouros et al., 2004-b), a Itália propõe para este mesmo composto uma média anual de $1,0 \text{ ng.m}^{-3}$ (Yassaa et al., 2001). Enquanto os locais mais remotos (AZO, PDD, SIL e SOB) apresentam concentrações médias totais para o benzo[a]pireno inferiores ao sugerido como nível máximo no Reino Unido e em Itália, AVE e KPZ apresentam concentrações médias superiores ao nível máximo do Reino Unido e muito próximos ou mesmo acima do nível recomendado pelas autoridades italianas (Tabela III.14 - AVE $\rightarrow 0,7 \text{ ng.m}^{-3}$; KPZ $\rightarrow 1,1 \text{ ng.m}^{-3}$).

O índice BaPe (Secção 1.3.5.) apresenta médias sazonais superiores no decurso do Inverno, relativamente ao Verão, para todas as localizações. Os únicos locais em que este índice excede o nível potencial de existência de risco carcinogénico (1 ng.m^{-3}) ocorrem em AVE e KPZ. A variação deste índice ocorre entre $0,2$ a $3,4 \text{ ng.m}^{-3}$ em AVE e entre $0,0$ a $4,0 \text{ ng.m}^{-3}$ em KPZ. A título de exemplo, é apresentado na Figura III.29 a variação da concentração mensal de benzo[a]pireno e o índice BaPe ao longo do período de amostragem em AVE.

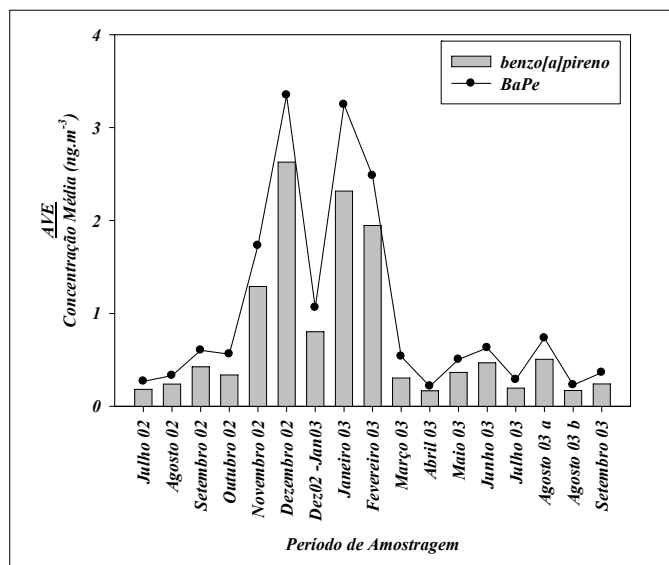


Figura III.29. Variação da concentração de benzo[a]pireno e de BaPe ao longo do período de amostragem em AVE.

As concentrações médias totais da família de compostos aromáticos são superiores em AVE e KPZ, atingindo 14 ng.m^{-3} e 21 ng.m^{-3} , respectivamente (Tabela III.10). A concentração total média de aromáticos em KPZ é mais de 20 vezes superior aos resultados obtidos para AZO, PDD, SIL e SOB (Tabela III.10). Os resultados obtidos para AVE e KPZ apresentam médias tão elevadas como as apresentadas para a cidade de Argel, na Argélia (15 ng.m^{-3} , Yassaa et al., 2001) e em área urbana de Birmingham, no Reino Unido (18 ng.m^{-3} , Smith e Harrison, 1996). Os resultados obtidos para AZO, PDD, SIL e SOB estão na mesma gama de concentração de diversas medições efectuadas em áreas rurais e urbanas da costa Oeste dos Estados Unidos da América ($0,01$ a $2,2 \text{ ng.m}^{-3}$, Simoneit, 1984), ($0,1$ a $0,8 \text{ ng.m}^{-3}$, Eiguren- Fernandez et al., 2004), bem como medições efectuadas em área rural em Birmingham durante o Verão ($1,0 \text{ ng.m}^{-3}$, Smith e Harrison, 1996).

Sazonalmente, as concentrações médias de compostos aromáticos apresentam valores superiores no Inverno para AVE, PDD, SIL e KPZ e, durante o Verão, para SOB. AVE e KPZ apresentam médias sazonais no Inverno entre 3 a 13 vezes superiores, relativamente ao Verão. AZO revela concentrações similares nas duas estações (Tabela III.10).

Os parâmetros geoquímicos de PAHs devem ser utilizados cuidadosamente, uma vez que pressupõem apenas modificações menores após a emissão (Gogou e Stephanou, 2000; Mandalakis et al., 2002; Manoli et al., 2004) e a inexistência de interferências no decurso da amostragem (especialmente no caso do benzo[a]pireno) (Gogou e Stephanou, 2000). De

referir que as perdas por volatilização ou por interferências de adsorção podem ocorrer no meio filtrante para compostos orgânicos, especialmente para os compostos de baixa massa molecular, devido à sua elevada volatilidade (Kavouras et al., 1999).

Na Tabela III.11 são apresentadas as médias sazonais dos parâmetros de diagnóstico obtidas para todos os locais de amostragem. A razão CPAHS/TPAHS revela valores acima de 0,50 durante as duas estações em AVE, PDD, SOB e KPZ, enquanto SIL apresenta valores acima de 0,50 apenas no Inverno; AZO apresenta razões abaixo de 0,50 durante todo o período de amostragem. Estes resultados revelam uma influência relevante de fontes de combustão na maior parte dos locais de amostragem nas duas estações. Os resultados obtidos em AVE, PDD, SIL, SOB e KPZ para esta razão, estão na gama de valores apresentados para PAHs ,medidos na fase particulada em áreas rurais em Inglaterra, na Alemanha, na Grécia e em Portugal (0,41 a 0,92) (Dörr et al., 1996; Gogou et al., 1996; Smith e Harrison, 1996; Pio et al., 2001-b). Rogge et al. (1993-c) apontam valores para esta razão da ordem de 0,41 para as emissões de automóveis sem catalisador, 0,51 para as emissões de automóveis com catalisador e 0,30 para as emissões de camiões a diesel. Nos locais de amostragem estudados verifica-se a existência de alguns períodos com razões iguais ou muito próximas das referidas para estes meios de transporte (automóveis sem catalisador: SIL – Setembro 02 e Julho 03; camiões a diesel: AZO – Janeiro 03, SIL – Agosto 03, SOB – Abril 03, KPZ – Maio 03; automóveis com catalisador: AVE – Março 03, PDD – Fevereiro 03, SOB – Janeiro e Março 03; KPZ – Setembro 02).

Compostos como metil-fenantrenos e fenantreno foram quantificados em poucas ou nenhuma ocasião em AZO e SOB durante todo o período de amostragem; estes compostos foram apenas detectados em SIL, durante o Inverno. Sazonalmente, enquanto AVE, PDD e KPZ apresentaram razões MP/P características da presença de combustão incompleta nas duas estações, SIL apresenta, no decurso do Inverno, uma razão característica de fonte de combustão estacionária, onde o combustível é queimado a elevadas temperaturas (Tabela III.11). Gogou et al. (1996) apresentaram para área rural na Grécia uma média da razão MP/P de 0,64. Rogge et al. (1993-a) apresentaram valores desta razão para veículos automóveis com catalisador (2,14), sem catalisador (2,44) e para veículos pesados a diesel (2,57). Os resultados médios mensais obtidos nos locais de amostragem afectos ao “CARBOSOL” não são similares a nenhum dos resultados obtidos para estas fontes

específicas, muito provavelmente devido à volatilidade dos compostos em causa e ao longo tempo de amostragem.

O benzo[a]pireno não foi detectado durante o Verão em AZO e durante quase todo o período de amostragem em SOB. Os resultados obtidos para a razão BeP/(BeP+BaP) indicam a presença de emissões mais recentes durante todo o período de amostragem em AVE e durante o Inverno em KPZ (valores próximos de 0,50). Razões de BeP/(BeP+BaP) medidas em áreas rurais na Alemanha (0,50) e na Grécia (0,84) são similares aos valores observados neste estudo (Dörr et al., 1996; Gogou et al., 1996). Sazonalmente, os períodos de Verão apresentam, na generalidade, razões superiores, indicando uma maior ocorrência de reacções fotoquímicas ou térmicas com ozono, óxidos de azoto ou radicais hidroxilo.

O pireno não foi detectado em AZO durante todo o período de amostragem, e em SOB o pireno e o fluoranteno não foram detectados durante o Verão. A razão (Fl/Fl+Py) apresenta para os locais em estudo valores entre 0,5 e 0,8. Foram medidos em áreas rurais da Alemanha, Grécia e Reino Unido valores entre 0,4 e 0,7 (Dörr et al., 1996; Gogou et al., 1996; Smith e Harrison, 1996). Os resultados médios obtidos em AVE são característicos de combustão resultante da utilização de veículos e de óleos (<0,50) (Yunker et al., 2002). Para os outros locais (PDD, SIL, SOB, KPZ), as razões médias obtidas são características da combustão de relva, madeira ou carvão (>0,50) (Yunker et al., 2002). Sazonalmente, enquanto em AVE as razões são mais elevadas durante o Inverno, nos outros locais de amostragem os valores máximos foram observados durante o Verão (excepções AZO e SOB). Diversos autores têm apresentado valores característicos desta razão para diversas fontes de emissão. Exemplos incluem a emissão de veículos com catalisador (0,44 – Rogge et al., 1993-c), de veículos a diesel (0,60 a 0,70 – Sicre et al., 1987), de veículos a gasolina (0,40 – Rogge et al., 1993-c), de ressuspensão de poeiras de solo (0,54 – Oda et al., 2001), de emissões industriais (0,21 a 0,26 – Yang et al., 1998) e da fundição de resíduos metálicos (0,45 – Tsai et al., 1995). Nos diferentes locais estudados verifica-se a existência de razões características de emissões provocadas por veículos com catalisador (e.g. AVE - Junho 03), de ressuspensão de poeiras de solo (e.g. SIL - Dezembro 02 e Janeiro 03) e de emissões de veículos a diesel (e.g. SIL – Fevereiro 03; PDD – Dezembro 02 e Janeiro 03).

A razão IP/(IP+BgP) é possivelmente a melhor forma de distinção entre emissão veicular e combustão doméstica de carvão. Os valores médios obtidos para todos os locais encontram-se num intervalo pequeno (0,35 a 0,49), tendo sido medidos na generalidade

valores superiores no Inverno. Muito embora esta razão apresente valores inferiores a 0,50, indicando a queima de diferentes combustíveis (emissões diesel \rightarrow 0,33 a 0,37 – Sicre et al., 1987, Kavouras et al., 1999; emissões de combustão de crude \rightarrow 0,47 a 0,50 – Yunker et al., 2002), em diversas ocasiões esta razão está acima de 0,50 indicando a existência da combustão de carvão (0,56 – Sicre et al., 1987) e madeira (0,62 – Gogou et al., 1996). Alves (2001) observou em áreas rurais portuguesas, razões entre 0,18 e 0,62, Gogou et al. (1996) apresentam valores de 0,52 para áreas rurais da Grécia.

A razão Ba/(Ba+CT) apresenta valores entre 0,40 e 1,00, sendo apenas, esporadicamente, medida em AZO e PDD. Gogou et al. (1996) obtiveram para esta razão em área rural grega um valor de 0,16, o qual é característico de emissões de óleos de lubrificação (Sicre et al., 1987). Os valores médios obtidos nos locais de amostragem deste projecto são característicos de processos de combustão envolvendo a queima de biomassa e a queima de combustíveis fósseis ($>0,35$) (Sicre et al., 1987; Li e Kamens, 1993; Yunker et al., 2002). Existem diversas ocasiões em que o valor desta razão atinge 0,43 (Li e Kamens, 1993), indicando a predominância da queima de biomassa (e.g. AVE – Fevereiro e Março 03; SIL – Setembro 03; KPZ - Novembro 02 e Março 03).

3.5.4.c. Aldeídos e Cetonas Alifáticas

Os aldeídos e cetonas particulados de cadeia linear com menos de 20 carbonos resultam, predominantemente, de processos oxidativos, actividades antropogénicas, ou acção microbiológica sobre alcanos, alcenos ou outros constituintes (Simoneit et al., 1988; Stephanou e Stratigakis, 1993). Compostos com massas moleculares mais elevadas, usualmente presentes nas ceras vegetais da superfície das folhas de plantas e árvores, têm origem na oxidação de hidrocarbonetos insaturados acima de C₂₀, pelo ozono (Rogge et al., 1998).

Nas amostras deste projecto, os aldeídos apresentam cadeias alifáticas entre C₁₁ a C₃₀ e as concentrações médias totais variaram entre 1,0 ng.m⁻³ (AZO, SOB) e 19 ng.m⁻³ (KPZ). Sazonalmente, as concentrações médias de aldeídos alifáticos são superiores no Inverno para AVE, e durante o Verão para todas as outras localizações analisadas (Tabela III.10).

Em geral, todos os locais de amostragem apresentam aldeídos com máximos de concentração para compostos com mais de C₂₂ durante todo o período de amostragem, estando a origem destes compostos em produtos de abrasão particulados de superfícies de folhas da vegetação e queima de biomassa. A única excepção ocorre durante o Inverno em SOB, onde compostos como C₁₄ e C₁₅ prevalecem, indicando a existência de uma fonte microbiológica significativa (Simoneit et al., 1988; Stephanou e Stratigakis, 1993; Rogge et al., 1998).

As *n*-alcan-2-onas estiveram presentes em compostos com cadeias entre C₁₄ e C₃₁ para a maior parte das localizações. A única excepção ocorreu em AVE onde apenas a cetona C₂₉ foi detectada. As concentrações médias para as *n*-alcan-2-onas variaram entre 0,2 ng.m⁻³ (AZO, PDD) e 3,4 ng.m⁻³ (KPZ). As concentrações médias são similares no Verão e Inverno em KPZ e superiores durante o Verão em todas as outras localizações (Tabela III.10). As *n*-alcan-2-onas apresentam o mesmo comportamento que os aldeídos alifáticos, indicando possivelmente uma origem similar. Para estas famílias de compostos orgânicos não são apresentados parâmetros geoquímicos em virtude de as séries serem descontínuas em todas as localizações.

3.5.4.d. Álcoois Alifáticos

Os álcoois alifáticos inferiores a C_{20} apresentam, provavelmente, uma origem microbiológica e os álcoois alifáticos acima de C_{20} derivam de ceras epicuticulares de plantas de elevado porte (Abas e Simoneit, 1996; Rogge et al., 1998).

Nos locais estudados, os álcoois medidos encontravam-se na gama C_{12} a C_{30} e as médias de concentração variaram entre $3,4 \text{ ng.m}^{-3}$ (AZO) e 35 ng.m^{-3} (KPZ). A média de concentração medida para AZO está na mesma gama de valores apresentados para o oceano Atlântico ($0,1$ a 10 ng.m^{-3}) e acima das concentrações medidas para zona remota da Nova Zelândia ($0,05$ a $0,76 \text{ ng.m}^{-3}$) (Simoneit, 1989; Sicre e Peltzer, 2004). Enquanto AZO, PDD, SIL e SOB apresentam médias de concentração mais elevadas durante o Verão, AVE e KPZ apresentam concentrações mais elevadas durante o Inverno (Tabela III.10).

Na maior parte dos locais estudados, os álcoois alifáticos apresentam como máximo C_{26} durante todo o período de amostragem (Tabela III.10; Figura III.30; Tabela III.15). Este máximo foi também medido em áreas rurais e urbanas do Oeste dos E.U.A. e é atribuído a ceras epicuticulares de plantas (Simoneit, 1989). Medições efectuadas sobre o oceano Atlântico revelaram um C_{max} para o álcool C_{28} (Simoneit, 1986). Estes resultados são similares aos obtidos em AZO, onde este homólogo prevalece durante quase todo o período de amostragem. Em determinadas ocasiões, AZO apresenta o homólogo C_{30} com concentrações similares ou superiores a C_{28} . Este comportamento foi também encontrado em aerossóis da Nigéria e é indicador de misturas de origem vegetal de diferentes fontes regionais (Simoneit, 1986; Simoneit et al., 1988). Muito embora em SOB existam algumas ocasiões em que o álcool C_{26} é máximo, na maior parte das ocasiões os álcoois C_{16} e C_{18} prevalecem. Concentrações mais elevadas de homólogos abaixo de C_{20} são, muito provavelmente, atribuídas a fontes microbiológicas (Simoneit, 1986) (Figura III.30).

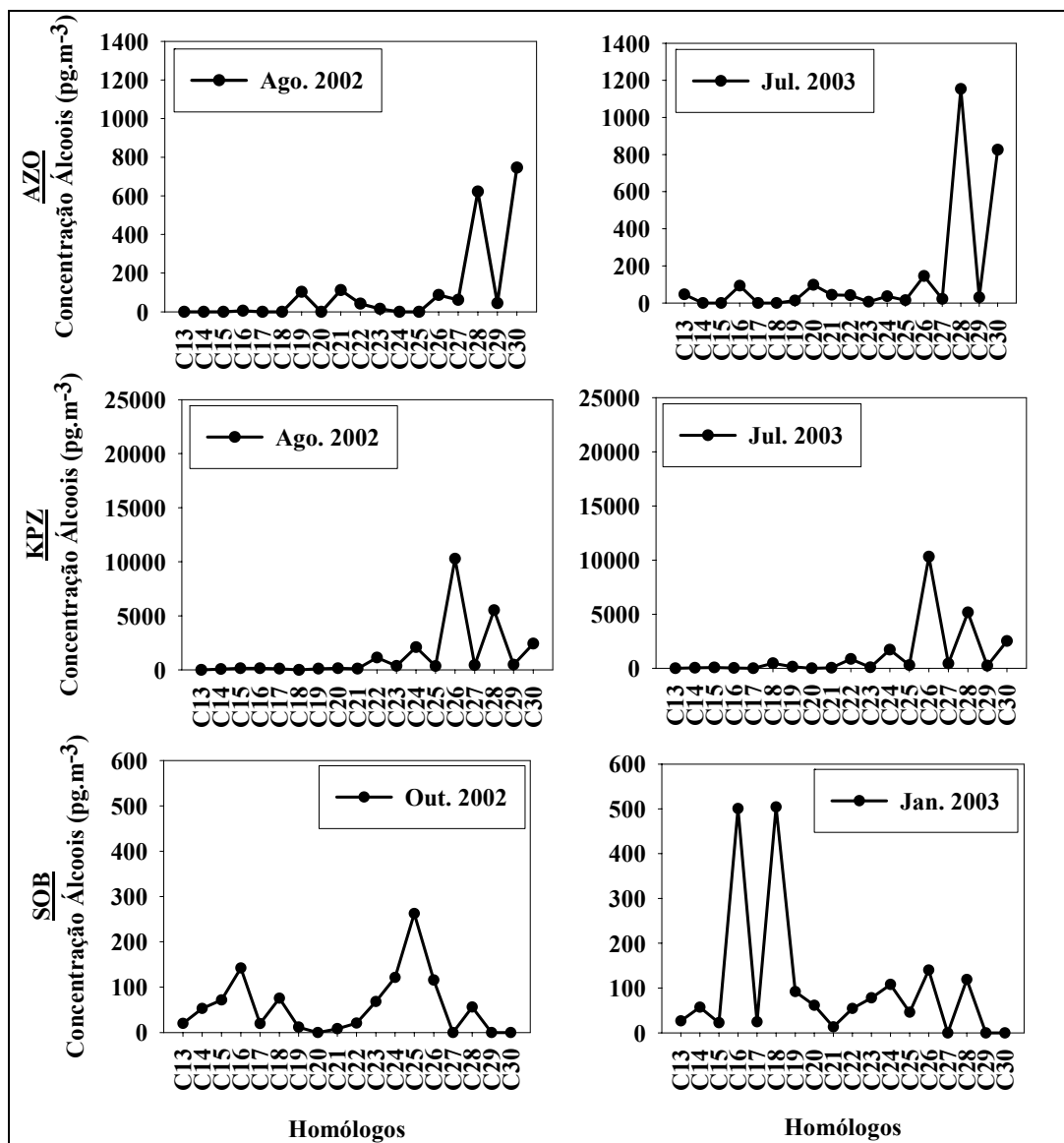


Figura III.30. Variação da concentração média mensal de álcoois alifáticos em AZO e KPZ durante Agosto de 2002 e Julho de 2003 e em SOB durante Outubro 2002 e Janeiro 2003.

As médias mensais do índice de preferência de carbono (CPI) e a proporção de ceras em álcoois (WNAL) são apresentadas para todos os locais de amostragem na Figura III.31. Os cálculos de CPI revelam médias mensais acima de 3 para todos os locais de amostragem, indicando uma influência biogénica preponderante.

Médias mensais de CPI apresentam valores menores que 3 em algumas ocasiões de Inverno em AVE e SOB, indicando origem antropogénica de álcoois. O CPI máximo medido (43) está na mesma ordem de grandeza que o máximo apresentado por Gogou et al. (1996) para área rural da Grécia (51).

Tabela III.15. Concentração média sazonal de álcoois alifáticos entre C₁₆ e C₃₀ nos locais de amostragem.

(pg.m ⁻³)	Estação	AZO	AVE	PDD	SIL	SOB	KPZ
C ₁₆	Verão	65,2	25,7	4,4	22,2	496	98,8
	Inverno	43,1	185	---	40,4	149	560
C ₁₇	Verão	---	---	51,0	50,9	87,4	81,5
	Inverno	---	---	13,1	41,0	35,7	238
C ₁₈	Verão	23,6	383	156	282	367	787
	Inverno	49,3	491	156	104	317	1651
C ₁₉	Verão	48,9	97,7	33,9	31,9	117	111
	Inverno	42,4	475	25,1	42,6	44,4	222
C ₂₀	Verão	121	137	15,2	200	77,1	213
	Inverno	72,0	602	23,1	90,7	28,4	1599
C ₂₁	Verão	96,5	93,7	44,8	79,7	36,3	113
	Inverno	56,5	283	17,6	26,2	27,4	403
C ₂₂	Verão	114	616	284	923	162	1519
	Inverno	43,7	2838	157	273	70,4	3677
C ₂₃	Verão	30,4	293	76,9	262	360	275
	Inverno	15,3	1585	39,8	90,3	191	899
C ₂₄	Verão	199	2362	2225	3354	906	2499
	Inverno	80,4	4569	374	722	190	6956
C ₂₅	Verão	80,7	435	206	349	94,9	402
	Inverno	29,7	1019	69,6	77,0	112	818
C ₂₆	Verão	415	10132	17077	19065	3698	10399
	Inverno	224	7230	1527	1440	288	13637
C ₂₇	Verão	58,5	406	219	396	112	460
	Inverno	40,6	1135	65,4	59,5	32,4	502
C ₂₈	Verão	1746	3284	3461	5390	2591	5276
	Inverno	1708	3263	387	434	166	4925
C ₂₉	Verão	63,3	263	158	201	74,1	462
	Inverno	42,0	278	31,2	30,2	52,4	274
C ₃₀	Verão	1258	1745	824	1274	485	2354
	Inverno	1310	1380	122	128	79,3	1632

Os cálculos de WNAL revelam percentagens totais menores para SOB (62%) do que para todas as outras localizações (>74%) e, sazonalmente, são obtidas percentagens médias

superiores durante o Inverno, em AZO, e, durante o Verão, em todos os outros locais (Tabela III.11).

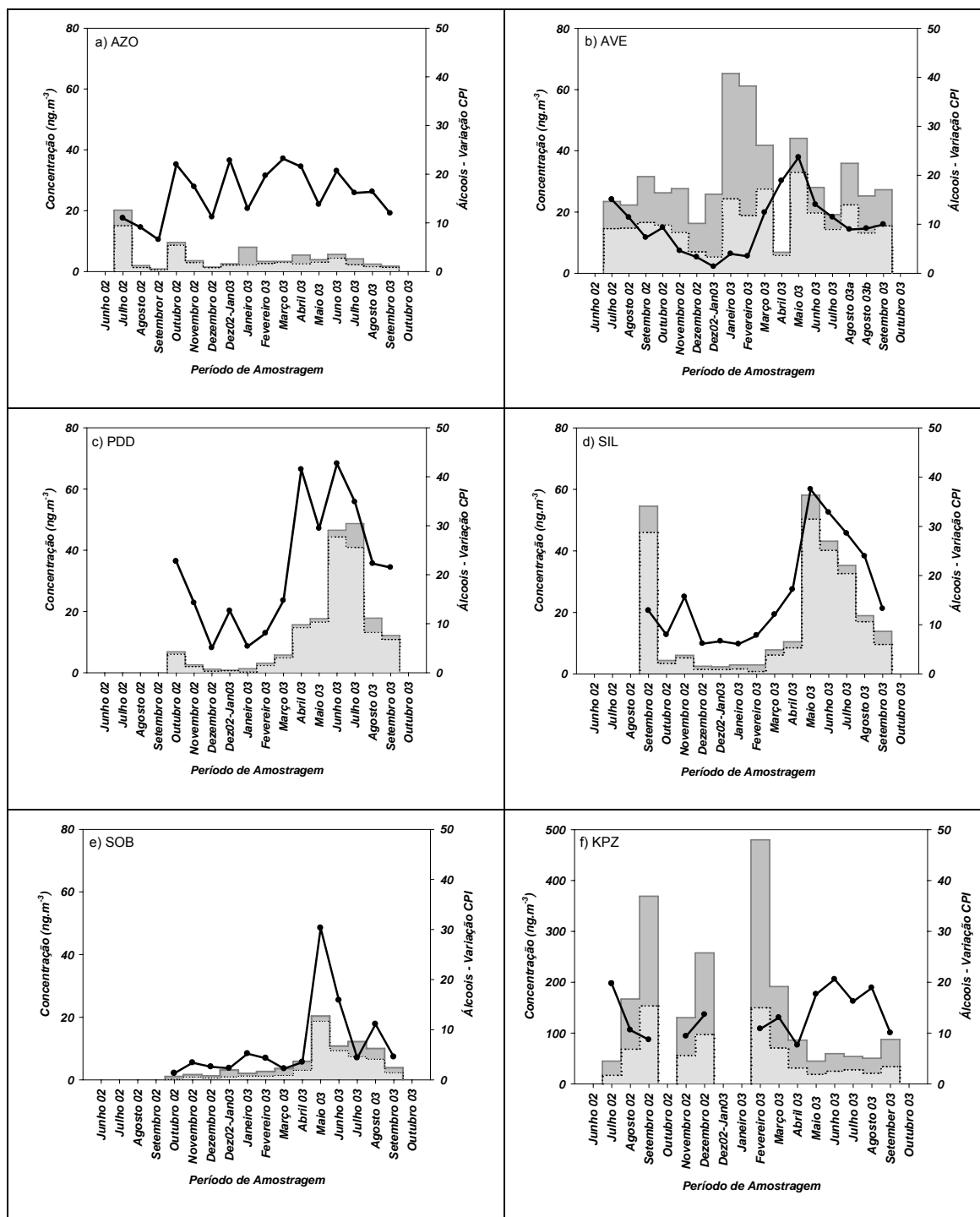


Figura III.31. Média mensal da concentração de álcoois alifáticos antropogênicos (cinzento escuro) e de álcoois alifáticos resultantes de ceras vegetais (cinzento claro); variação do CPI global (linha a preto) nos locais de amostragem do “CARBOSOL”.

3.5.4.e. Ácidos Alifáticos

Os ácidos alcanóicos são ubíquos na atmosfera e resultam de oxidação fotoquímica de precursores orgânicos ou de emissão directa. Compostos com comprimentos de cadeia inferiores a C_{20} podem derivar de fontes microbiológicas (Abas e Simoneit, 1996). Para além disso, os ácidos alifáticos com comprimento de cadeia inferior a C_{18} também são originados por queima de biomassa, confecção de alimentos, exaustão de veículos e resíduos da desagregação de pneus (Rogge et al., 1991; Rogge et al., 1997-a). Os ácidos alifáticos com comprimentos de cadeia entre 20 e 36 carbonos são constituintes de ceras vegetais (Simoneit, 1997).

Nos locais de amostragem foram observados ácidos entre C_9 e C_{32} com concentrações médias totais anuais mínimas em AZO ($4,3 \text{ ng.m}^{-3}$) e máximas em KPZ (117 ng.m^{-3}). A concentração média de KPZ é similar à apresentada para área florestal na Finlândia (116 ng.m^{-3}) (Boy et al., 2004). A concentração média obtida em AZO está no intervalo observado para o oceano Atlântico ($0,01$ a $30,0 \text{ ng.m}^{-3}$) (Simoneit, 1989). Sazonalmente, as concentrações médias de ácidos são superiores no Inverno para AVE e KPZ e durante o Verão para todas as outras localizações (Tabela III.10).

Os homólogos de ácidos apresentam, usualmente, máximos de concentração a C_{16} , indicando uma contribuição microbiológica significativa (Simoneit et al., 1988) (Tabela III.10; Tabela III.16). Alguns locais, tais como AVE e SIL apresentam em algumas ocasiões máximos de concentração a C_{24} , indicando a presença de ceras vegetais no aerossol. Resultados similares foram obtidos para aerossol da Nigéria (Simoneit et al., 1988).

As médias mensais do índice de preferência de carbono (CPI) e a proporção de ceras em ácidos (WNAC) são apresentadas para todos os locais de amostragem na Figura III.32.

Os cálculos de CPI revelam uma influência biogénica significativa durante todo o período de amostragem em todos os locais estudados ($\text{CPI} > 3$). O cálculo de WNAC apresenta percentagens médias totais entre 62% (KPZ) e 72% (PDD); sazonalmente, percentagens médias superiores são medidas durante o Verão em AZO, PDD, SIL e KPZ e durante o Inverno em AVE e SOB (Tabela III.11).

Tabela III.16. Concentração média sazonal de ácidos alifáticos entre C₁₆ e C₃₀ nos locais de amostragem.

(pg.m ⁻³)	Estação	AZO	AVE	PDD	SIL	SOB	KPZ
C ₁₆	Verão	898	4291	3489	2837	2537	10823
	Inverno	445	7073	941	1055	2124	27930
C ₁₇	Verão	70,0	282	143	182	227	673
	Inverno	24,5	532	72,3	139	146	1757
C ₁₈	Verão	765	3493	1849	2004	1437	6332
	Inverno	234	3859	571	927	1768	13467
C ₁₉	Verão	158	229	95,2	123	65,8	848
	Inverno	17,0	616	45,5	67,4	57,0	2167
C ₂₀	Verão	1760	1470	820	1210	423	4185
	Inverno	56,2	2366	224	372	210	7993
C ₂₁	Verão	500	889	185	388	159	2911
	Inverno	38,3	1449	158	208	124	6364
C ₂₂	Verão	1853	3252	815	1492	547	8493
	Inverno	117	7517	610	941	303	27294
C ₂₃	Verão	739	1519	232	485	208	3950
	Inverno	65,2	1760	219	284	123	6953
C ₂₄	Verão	1323	3776	773	1486	504	10094
	Inverno	134	8419	559	951	230	24325
C ₂₅	Verão	91,9	1561	256	939	220	3653
	Inverno	53,8	1610	206	426	70,7	6002
C ₂₆	Verão	390	1807	516	1370	252	8316
	Inverno	83,0	2749	264	429	80,3	12195
C ₂₇	Verão	79,3	293	79,7	131	43,2	947
	Inverno	13,4	328	61,2	50,5	31,4	869
C ₂₈	Verão	416	2133	448	1178	210	7339
	Inverno	67,6	1295	270	359	81,5	5709
C ₂₉	Verão	957	167	---	71,2	---	683
	Inverno	30,7	71,5	---	28,4	---	639
C ₃₀	Verão	119	830	80,1	231	65,9	1151
	Inverno	58,6	185	111	84,6	20,9	836

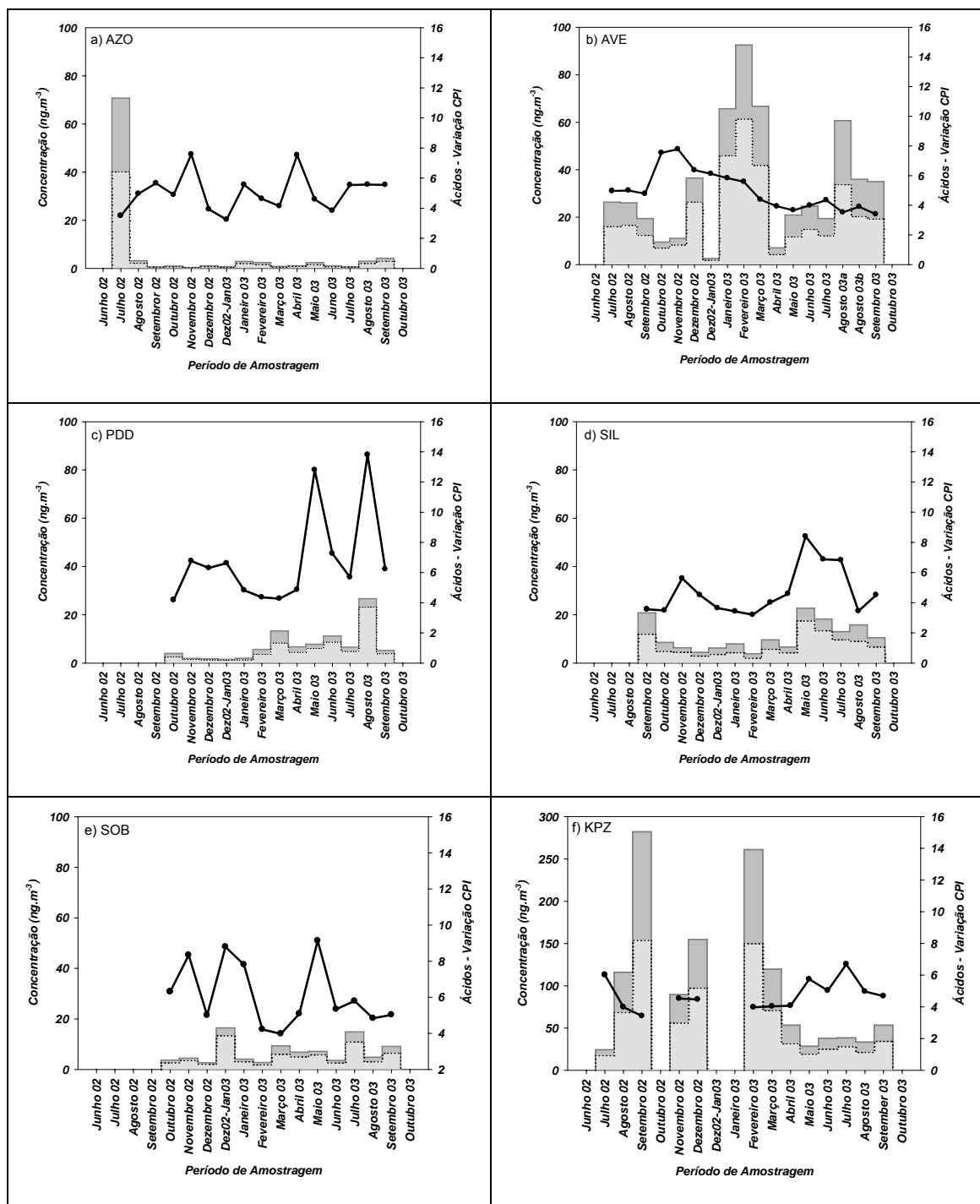


Figura III.32. Média mensal da concentração de ácidos alifáticos antropogênicos (cinzento escuro) e de ácidos alifáticos resultantes de ceras vegetais (cinzento claro); variação do CPI global (linha a preto) nos locais de amostragem do “CARBOSOL”.

3.5.4.f. Marcadores moleculares e correlação entre os compostos orgânicos e as fontes contributivas

Nas amostras analisadas foram identificados e quantificados diversos marcadores moleculares (Tabela III.17; Tabela III.18). As principais actividades identificadas prendem-se com emissões de veículos automóveis, emissões resultantes da confecção de carne, emissões vegetais directas e queima de biomassa.

Tabela III.17. Concentração sazonal de marcadores moleculares relacionados principalmente com a queima de biomassa.

Composto (pg.m ⁻³)	Estação	AZO	AVE	PDD	SIL	SOB	KPZ
Vanilina	Verão	---	2798	168	---	---	---
	Inverno	---	2172	---	---	---	---
Reteno	Verão	---	71,7	6,9	---	---	---
	Inverno	---	655	14	---	---	---
Ácido Vanílico	Verão	---	11,4	---	---	---	---
	Inverno	---	164	---	---	---	---
Ácido 7-oxo-desidroabiético	Verão	36,3	4744	172	279	127	804
	Inverno	30,1	16300	194	524	120	3522
Ácido desidroabiético	Verão	23,4	7858	415	437	72,8	1863
	Inverno	30,2	89407	446	802	283	14687
Ácido pimárico	Verão	---	45,0	33,4	---	---	144
	Inverno	---	1301	38,1	---	11, 0	---
Ácido iso-pimárico	Verão	---	51,4	12,4	---	---	---
	Inverno	---	1237	28	---	25,5	---
Ácido sandaracopimárico	Verão	---	336	16,0	30,6	7,9	---
	Inverno	---	4096	11,9	---	36	---
Total de Compostos Identificados (ng.m ⁻³)	Verão	19,2	115	64,4	78,0	47,7	221
	Inverno	17,8	282	16,9	23,1	28,0	446

Os marcadores indicativos de queima de biomassa incluem ácidos resínicos, compostos fenólicos e produtos derivados de diterpenóides. Normalmente, o principal marcador molecular da queima de biomassa é o levoglucosano (1,6-anidro-β-D-glucopirranose), o qual é um produto da degradação térmica da celulose (Simoneit, 2002). Este composto, medido pelo parceiro “CARBOSOL” austriaco (Tabela III.8) por um processo diverso

(sub-capítulo 2.3.6.) não foi quantificado por GC-MS, devido ao processo de derivatização utilizado.

Tabela III.18. Concentração sazonal de marcadores moleculares relacionados com diversas actividades.

Composto (pg.m ⁻³)	Estação	AZO	AVE	PDD	SIL	SOB	KPZ
Campesterol	Verão	---	134	107	89,4	66,0	121
	Inverno	---	439	20,4	15,6	7,1	552
Estigmasterol	Verão	4,5	233	---	---	---	---
	Inverno	24	936	---	---	---	---
β-Sitosterol	Verão	29,9	425	684	410	232	433
	Inverno	19,3	1372	115	78,7	70,5	1307
Colesterol	Verão	30,4	91,4	133	174	61,2	87,7
	Inverno	23,5	281	37,0	25,4	74,2	93,0
6,10,14 - Trimetilpentadecan-2-ona	Verão	263	4,2	82,8	5,7	244	459
	Inverno	200	8,3	19,5	10	71,1	289
Pristano	Verão	12	38,5	----	---	---	---
	Inverno	4,8	42,7	0,2	---	---	---
Fitano	Verão	6,5	40,0	---	---	---	---
	Inverno	7,5	36,1	---	---	6,7	---
Ácido octadecanóico	Verão	636	3294	1555	2118	1251	6511
	Inverno	208	3957	584	861	1915	13518
Ácido oleico	Verão	259	463	1371	1796	1445	1782
	Inverno	75,0	569	208	231	266	5661
Ácido linoleico	Verão	137	241	1827	1367	834	2133
	Inverno	25,4	367	51,1	49,6	66,2	955
Ácido palmitoleico	Verão	51,8	---	35,4	323	47,6	---
	Inverno	27,2	---	9,4	1,9	15,0	---
Total de Compostos Identificados (ng.m ⁻³)	Verão	19,2	115	64,4	78,0	47,7	221
	Inverno	17,8	282	16,9	23,1	28,0	446

Os ácidos resínicos são, principalmente, biosintetizados por gimnospermas (e.g. pinheiros) em regiões temperadas (Simoneit et al., 1993; Rogge et al., 1998; Oros e Simoneit, 1999; Simoneit et al., 1999), e foram encontrados em concentrações significativas. Estes incluem produtos inalterados (ácidos pimárico, isopimárico e

sandaracopimárico) e produtos resultantes da degradação térmica (ácido desidroabiético e ácido 7-oxo-desidroabiético). Enquanto os ácidos de degradação térmica foram encontrados durante a maior parte do período de amostragem nos diferentes locais, os ácidos inalterados foram detectados maioritariamente em AVE e PDD. A proporção de ácidos alterados e inalterados depende dos parâmetros de combustão (temperatura de combustão, excesso de ar) e de parâmetros relacionados com o combustível (teor de humidade, tamanho da madeira, tipo de madeira) (Rogge et al., 1998). A concentração média sazonal destes constituintes resínicos é caracterizada por concentrações máximas no Inverno em todos os locais. AVE e KPZ apresentam os níveis de concentração mais elevados e as maiores variações sazonais (Figura III.33; Tabela III.17). Enquanto em AVE os diterpenóides alterados termicamente apresentam concentrações significativas, representando 48% do total de compostos identificados por GC-MS, em todas as outras localizações a proporção destes compostos variou entre 2 e 13% (Figura III.33). Os ácidos resínicos inalterados variam entre 0,1 e 2,4% dos compostos orgânicos determinados para a maior parte dos locais estudados. AZO foi a única exceção devido à ausência de ácidos resínicos inalterados.

O ácido desidroabiético tem sido proposto como um bom candidato para marcador molecular da queima de coníferas (Simoneit et al., 1993; Standley e Simoneit, 1994; Rogge et al., 1998; Simoneit, 1999). Este ácido resínico foi o marcador molecular medido em maiores quantidades no aerossol, apresentando concentrações médias totais entre 6 ng.m^{-3} e 44 ng.m^{-3} para KPZ e AVE, respectivamente. As outras localizações apresentam concentrações médias totais para este composto entre $0,03 \text{ ng.m}^{-3}$ e $0,61 \text{ ng.m}^{-3}$.

O ácido desidroabiético não foi encontrado em aerossóis na Nigéria e na Amazônia, em concordância com a ausência de coníferas nestas regiões (Simoneit et al., 1988, 1990). Standley e Simoneit (1994) referem que em cidades onde se utiliza madeira para aquecimento, as concentrações de ácido desidroabiético medidas variam entre 48 e 440 ng.m^{-3} . Este composto foi também detectado em amostras oceânicas com concentrações entre $0,0001$ e $0,4 \text{ ng.m}^{-3}$ e em amostras com material particulado terrestre ($0,23$ a 440 ng.m^{-3}) (Simoneit e Elias, 2001; Simoneit et al., 2004). A presença deste composto no material particulado atmosférico sobre os oceanos confirma o transporte a longas distâncias do material resultante da queima de biomassa (Simoneit e Elias, 2001; Simoneit et al., 2004).

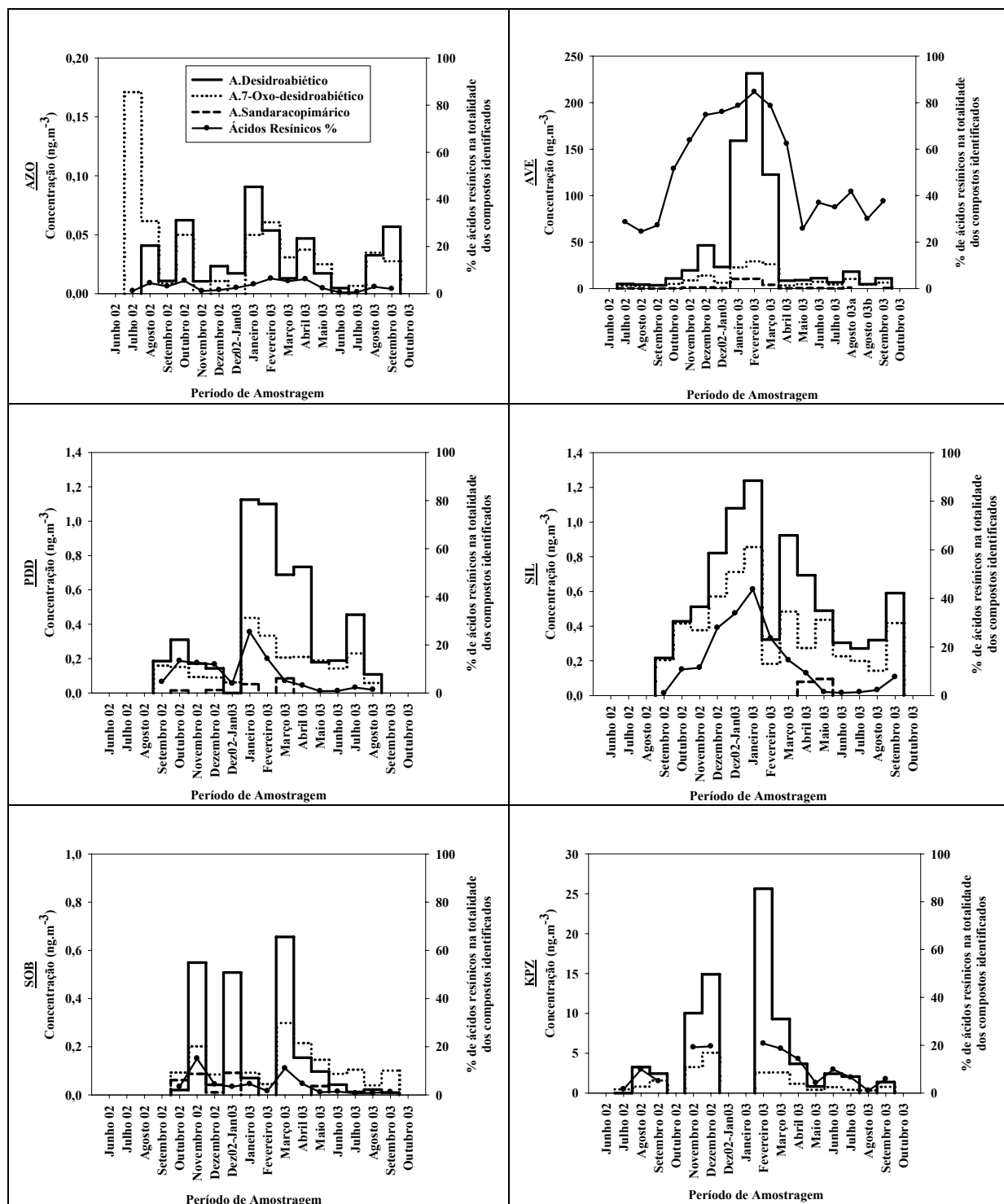


Figura III.33. Médias mensais das concentrações dos ácidos resínicos mais relevantes e a percentagem de ácidos resínicos na totalidade de compostos orgânicos identificados por GC-MS.

O reteno é um derivado desidrogenado resultante da pirólise de diterpenóides com o esqueleto do abietano ou do pimarano. Este composto tem sido também apontado como

marcador molecular da queima de coníferas (Simoneit e Mazurek, 1982; Standley e Simoneit, 1994; Rogge et al., 1998; Oros e Simoneit, 2001-a). As condições de queima de biomassa têm influência neste biomarcador uma vez que em ambientes ricos em oxigênio e com elevadas temperaturas, ocorre formação limitada deste composto, enquanto que condições opostas promovem a sua formação (Fang et al., 1999). O reteno foi detectado nas amostras de PDD e AVE com concentrações médias entre $0,01 \text{ ng.m}^{-3}$ e $0,33 \text{ ng.m}^{-3}$; as concentrações mais elevadas foram registadas durante o Inverno (Figura III.34). A contribuição do reteno para a concentração total de orgânicos medidos não ultrapassou em média 0,30%. Muito embora AVE e PDD apresentem concentrações médias de reteno abaixo da gama de concentrações ($6 \text{ a } 8 \text{ ng.m}^{-3}$) medidas para cidades onde se queima madeira para aquecimento em 50% ou mais das habitações (Ramdahl, 1983), foram medidas concentrações semelhantes em algumas áreas rurais e urbanas do Mississipi, Geórgia e Florida nos Estados Unidos da América (Zheng et al., 2002).

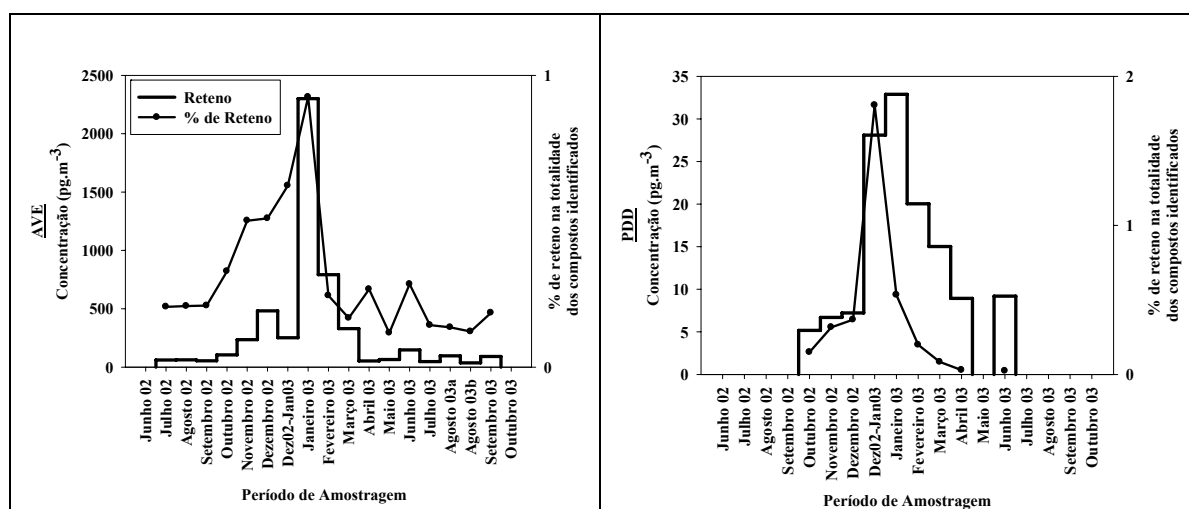


Figura III.34. Médias mensais da concentração do reteno e sua percentagem na totalidade de compostos identificados por GC-MS para AVE e PDD.

A lenhina é um biopolímero que representa uma parte substancial da madeira e, aquando da queima, liberta marcadores fenólicos característicos do tipo de madeira utilizada. Enquanto madeiras de resinosas (gimnospérmicas) originam compostos guaiacilo (4-hidroxi-3-metoxifenilo) e as madeiras de folhosas (angiospérmicas) originam compostos siringilo (4-hidroxi-3,5-dimetoxifenilo), as plantas rasteiras originam principalmente compostos 4-hidroxifenilo (Simoneit et al., 1993). Nas amostras estudadas, os compostos fenólicos derivados da lenhina identificados correspondem à queima de madeiras resinosas. Enquanto amostras de PDD e AVE contêm apenas vanilina com concentrações médias entre 0,17 e 2,52 ng.m^{-3} , o ácido vanílico foi apenas identificado em AVE com concentração total média de 0,08 ng.m^{-3} . Comparativamente com outros locais, as concentrações destes produtos derivados da lenhina são inferiores aos níveis medidos para a vanilina (5,26 a 15,1 ng.m^{-3}) por Schauer e Cass (2000) em áreas sub-urbanas da Califórnia, e para o ácido vanílico em áreas remotas oceânicas do Japão e da Coreia (0,25 a 0,91 ng.m^{-3}) (Simoneit et al., 2004).

Simoneit e Elias (2000) referiram a inexistência de compostos fenólicos derivados da lenhina em amostras do oceano Atlântico e apontaram como causa provável a sua degradação noutros compostos (e.g. catecol e ácido hidroxibenzóico) durante o transporte a longas distâncias. Em AVE foi observado um padrão sazonal para o ácido vanílico, em que as concentrações durante o Inverno apresentam valores 14 vezes superiores, relativamente ao Verão. Já a vanilina apresenta um comportamento inverso ao ácido vanílico, apresentando concentrações médias ligeiramente mais elevadas no Verão do que no Inverno (Tabela III.17). Muito embora a estabilidade atmosférica destes compostos permaneça por avaliar (Simoneit, 2002), a vanilina parece ser razoavelmente estável durante o transporte (Brown et al., 2002). Assim, as elevadas concentrações de vanilina medidas em AVE durante o Verão de 2003 (Figura III.35) podem estar relacionadas com o transporte de massas de ar dos locais afectados por intensos fogos florestais. Durante o Inverno, a principal contribuição para estes marcadores moleculares parece ser a queima de biomassa para aquecimento e confecção de alimentos.

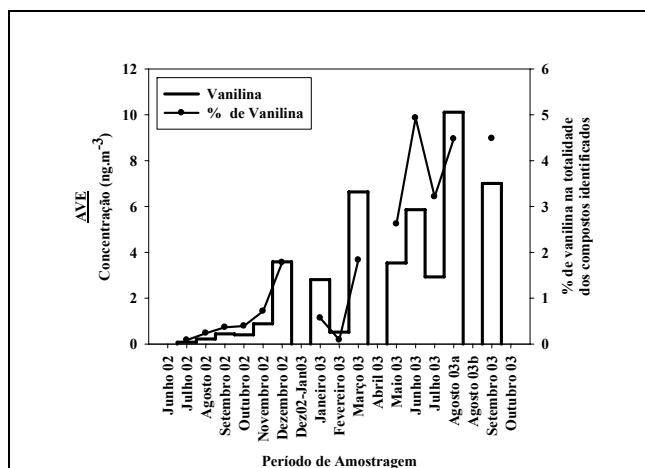


Figura III.35. Médias mensais da concentração da vanilina e sua percentagem na totalidade de compostos orgânicos identificados por GC-MS em AVE.

Os fitoesteróis são esteróis vegetais, sendo resultantes do ponto de vista biossintético da ciclização do esqualeno (Simoneit et al., 1991). Enquanto o β -sitosterol (C_{29}) e o estigmasterol (C_{29}) são indicadores de vegetação em geral, o campesterol (C_{28}) tem sido apontado como marcador molecular específico das gramíneas (Oros e Simoneit, 1999; Simoneit, 2002).

Neste estudo o campesterol não foi detectado em AZO e o estigmasterol foi apenas identificado em amostras provenientes de Portugal (Figura III.36). Pio et al. (2001-b) referem que a ausência de campesterol pode ser devida à sua degradação e aparecimento de outros compostos, ou o resultado da sua inexistência nas ceras vegetais que afectam a composição do aerossol.

O colesterol (C_{27}) é um importante constituinte das membranas celulares de tecidos de origem animal, e tem sido proposto como marcador molecular da confecção de carnes (Nolte et al., 1999; Schauer et al., 1999-b). Mesmo assim, o colesterol não deve ser visto unicamente como marcador molecular de emissões resultantes da confecção de carne, uma vez que foi detectado na queima de biomassa, nomeadamente na queima de pinheiro ou carvalho (Nolte et al., 2001). Simoneit e Elias (2000) referem que a presença de colesterol em aerossóis oceânicos indica, muito provavelmente, uma contribuição marinha, nomeadamente através de algas, as quais podem também contribuir como fonte de colesterol em ambientes continentais nas proximidades de áreas lacustres.

Têm sido obtidas diferentes distribuições de esteróis em diferentes localizações, sugerindo que o padrão de concentrações destes compostos poderá estar relacionado com

características geográficas, particularmente, comunidades vegetais e condições climáticas específicas (Simoneit et al., 1988; Simoneit, 1989; Simoneit et al., 1990; Pio et al., 2001-b). A distribuição do padrão de esteróis, considerando as concentrações médias totais, revela padrões similares para AVE e KPZ com $C_{29}>C_{28}>C_{27}$, enquanto nos locais continentais a elevadas altitudes (PDD, SIL e SOB) uma distribuição de $C_{29}>C_{27}>C_{28}$ é evidente. AZO apresenta um padrão de distribuição com $C_{29}>C_{27}$.

O padrão encontrado em PDD, SIL e SOB é similar ao apresentado por Simoneit et al. (1988, 1990) para amostras de aerossol na Nigéria e na Amazônia. Esta distribuição está correlacionada com a predominância de compostos cerosos de vegetação de elevado porte e de vegetação rasteira (Simoneit et al., 1988). Tal como em AZO, numa área semi-rural portuguesa, o fitoesterol C_{28} não estava presente em níveis detectáveis, mas um padrão oposto foi verificado ($C_{27}>C_{29}$) (Pio et al., 2001-b).

Em geral, enquanto AVE e KPZ apresentam concentrações mais elevadas para todos os esteróis durante a estação fria, todas as outras localizações apresentam concentrações superiores durante o Verão (Tabela III.18; Figura III.36). A percentagem de esteróis na totalidade de compostos orgânicos identificados por GC-MS não excede mensalmente 10% na maior parte das localizações. A única exceção ocorre em AZO, em Dezembro 02 – Janeiro 03, onde a proporção de esteróis excede 60% da totalidade de compostos identificados.

A sazonalidade distinta entre locais a elevadas e baixas altitudes é, possivelmente, a consequência de emissão e transporte. O padrão sazonal pode indicar a predominância de exsudações de ceras vegetais em áreas remotas e a queima de biomassa e, possivelmente, operações culinárias em AVE e KPZ. As concentrações nos locais a elevadas altitudes estão muito provavelmente relacionadas com a desconexão entre as camadas inferiores e as camadas médias da troposfera durante a estação fria e um transporte mais eficiente de massas de ar na camada de mistura no Verão.

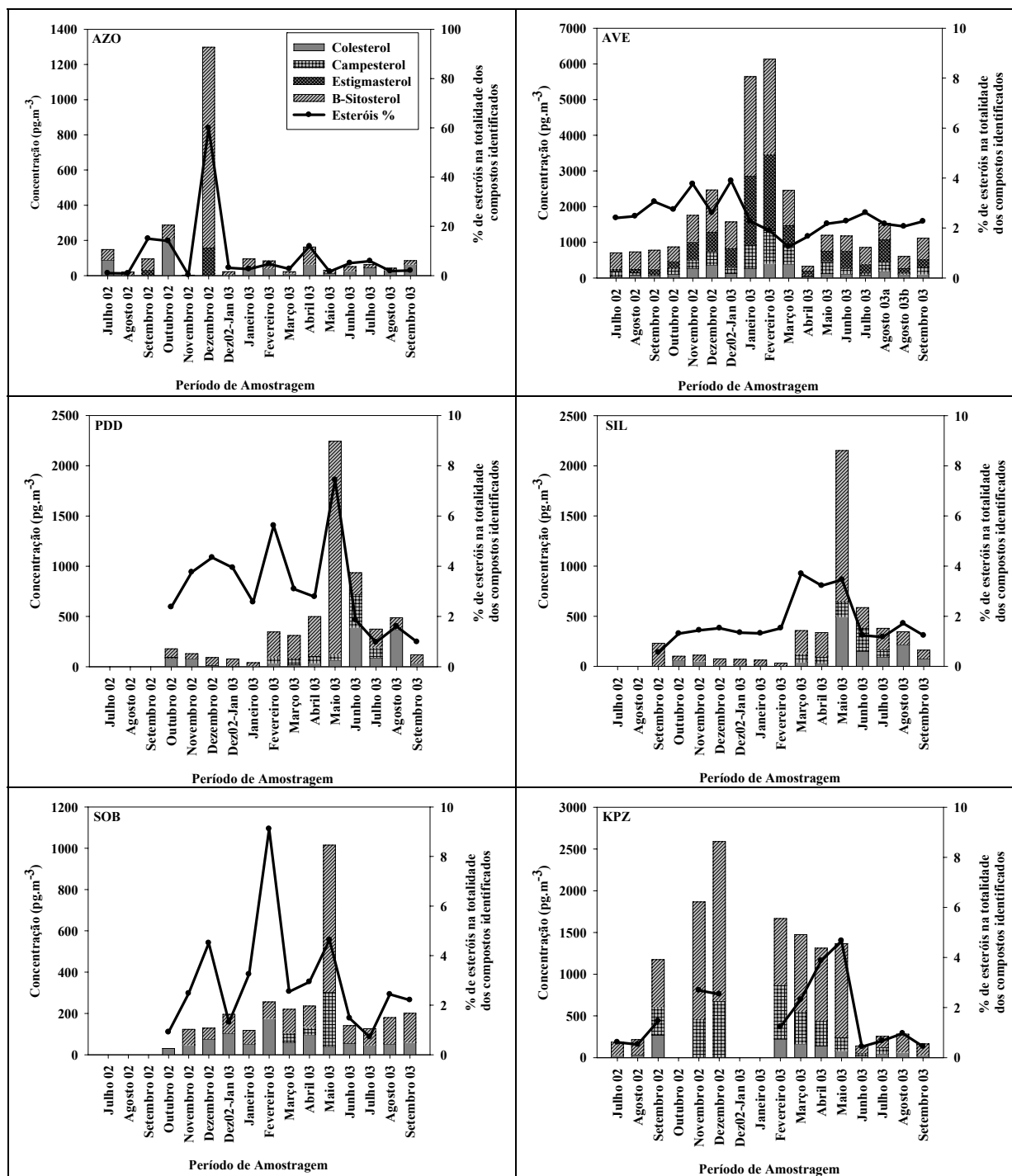


Figura III.36. Médias mensais da concentração de esteróis e a sua percentagem na totalidade de compostos orgânicos identificados por GC-MS.

Os marcadores moleculares de petróleo são, principalmente, encontrados na fracção correspondente aos hidrocarbonetos. Este tipo de marcadores inclui as séries de compostos

hopanóides 17 α (H), 21 β (H) e 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H), e a série dos esteranos 5 α (H), 14 β (H), 17 β (H), bem como os isoprenóides pristano e fitano (Simoneit, 1984; Standley e Simoneit, 1987; Simoneit et al., 1991; Gogou et al., 1996; Simoneit, 1999). O pristano e o fitano são produtos derivados do fitol e não são constituintes primários da maior parte do biota terrestre (Simoneit, 1984). A presença de hopanos, esteranos e isoprenóides no aerossol confirma a contribuição da utilização de combustíveis fósseis, especialmente de tráfego automóvel (Simoneit, 1984; Simoneit et al., 1991; Gogou et al., 1996; Simoneit, 1999).

A identificação de compostos como o pristano e o fitano em amostras atmosféricas está dependente do período de amostragem, devido a volatilização. Simoneit et al. (2004) referem que em períodos de amostragem entre 1 e 2 dias, a volatilidade destes compostos pode afectar, negativamente, as concentrações determinadas. Neste estudo, as amostras semanais resultantes, apresentaram apenas marcadores moleculares de petróleo em amostras provenientes de Portugal. A presença de hidrocarbonetos insaturados como o pristano (Pr) e o fitano (Ph) é consistente com as fontes de combustíveis fósseis de carbono no intervalo C₁₆-C₂₀, o qual é aproximadamente a gama de destilação de combustível diesel (Abas e Simoneit, 1996; Zheng et al., 1997). A concentração média total de pristano e fitano variaram entre 10 e 40 pg.m⁻³ e entre 7 e 38 pg.m⁻³, respectivamente.

Concentrações muito mais elevadas destes compostos (68,3 e 64,5 ng.m⁻³) foram encontradas no Sul da Califórnia, durante um episódio de nevoeiro fotoquímico (Fraser et al., 1997), mas também em áreas rurais portuguesas (<15 e <19 ng.m⁻³) (Pio et al., 2001-b).

As introduções biogénicas são muitas vezes dominadas por alcanos com número ímpar de carbonos e com o isoprenóide pristano (C₁₇). Uma vez que o fitano é raramente encontrado em material biológico (excepto em bactérias) a maior parte dos hidrocarbonetos biogénicos apresenta valores superiores à unidade para a razão entre pristano e fitano (Pr/ Ph). Esta razão variou entre 0,21 e 5,60 em AZO e entre 0,45 e 1,74 em AVE. Valores próximos da unidade registados em AVE indicam a utilização de petroquímicos.

A série de hopanóide 17 α (H), 21 β (H) foi apenas encontrada em AVE e, principalmente, durante o Inverno. As séries apresentam os pares típicos 22S:R (S e R correspondem a estereoisómeros C-22 dos homo-hopanos) e maximizam a C₂₉. As concentrações dos hopanos 22S foram sempre superiores aos pares correspondentes 22R. Este tipo de distribuição é, normalmente, encontrada em aerossóis emitidos por motores a diesel e a

gasolina. Os precursores biogénicos contêm apenas a configuração 22R (Alves et al., 2000).

Uma das cetonas predominantemente encontradas nas amostras atmosféricas de aerossol é a fitona (6,10,14-trimetilpentadecan-2-ona). Esta cetona é originada por alteração térmica e oxidação do fitol emitido pelas plantas, ou tem origem marinha. Alguns autores propõem esta cetona como sendo um marcador de aerossol biogénico de origem secundária (Simoneit e Mazurek, 1982; Simoneit et al., 1988; Abas et al., 1995; Gogou et al., 1996; Alves et al., 2001; Pio et al., 2001-a; Brown et al., 2002). Este composto isoprenóide foi anteriormente detectado em aerossóis rurais de Creta (Gogou et al., 1996), Portugal (Alves et al., 2001; Pio et al., 2001-b), Oeste e Sul dos Estados Unidos da América (Simoneit e Mazurek, 1982; Brown et al., 2002) e na Nigéria (Simoneit et al., 1988) em níveis de concentração próximos de 1 até algumas dezenas de ng.m^{-3} .

Os locais de amostragem AVE e SIL apresentam concentrações pequenas desta cetona isoprenóide ao longo do período de amostragem e, em algumas ocasiões, este composto não é detectado nestas amostras (Figura III.37). Em AZO e KPZ são detectados os níveis médios mais elevados. Em termos gerais, os níveis de concentração são mais elevados durante o Verão. A menor concentração registada no Inverno sugere que a formação de aerossol secundário pela degradação de biomassa deve ser menos importante nestas amostras (Brown et al., 2002).

Os ácidos insaturados (ácidos alcenóicos) são emitidos para a atmosfera por fontes microbiológicas e pelo processamento, degradação e combustão de constituintes de origem animal e vegetal (Rogge et al., 1993-a). Operações culinárias envolvendo a confecção de carnes são importantes fontes de ácidos alcenóicos, nomeadamente ácido oleico ($\text{C}_{18:1}$) e palmitoleico ($\text{C}_{16:1}$) (Rogge et al., 1991). O fitoplâncton e as bactérias também são outras fontes de ácidos insaturados (Rogge et al., 1993-a; Simoneit et al., 2004). Geralmente, a queima de biomassa apresenta como ácidos predominantes o ácido palmítico ($\text{C}_{16:0}$) e esteárico ($\text{C}_{18:0}$) (Oros e Simoneit, 1999).

Os ácidos insaturados são indicadores de biogénese recente (Simoneit et al., 1991), e uma vez emitidos para a atmosfera são, muito provavelmente, atacados por radicais livres (ozono e outros oxidantes), produzindo aldeídos, ácidos carboxílicos de baixa massa molecular e ácidos dicarboxílicos (Rogge et al., 1993-a). Neste estudo, os ácidos oleico e linoleico foram detectados na maior parte das ocasiões e localizações.

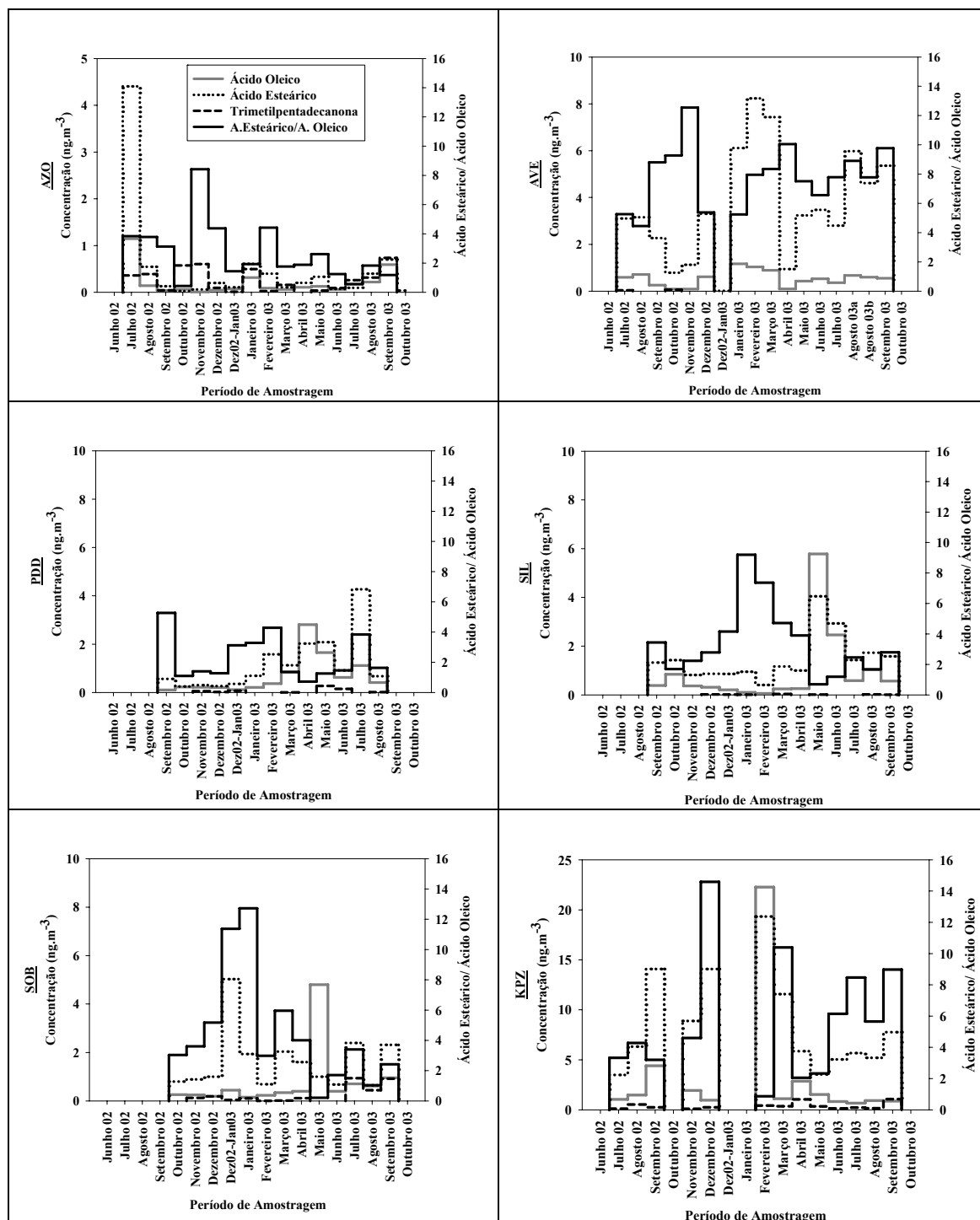


Figura III.37. Médias mensais da concentração de ácido oleico, ácido esteárico e 6,10,14-trimetilpentadecan-2-ona. Variação mensal da razão ácido esteárico: ácido oleico.

As concentrações médias totais variaram entre $0,20 \text{ ng.m}^{-3}$ (AZO) e $3,72 \text{ ng.m}^{-3}$ (KPZ) para o ácido oleico e entre $0,08 \text{ ng.m}^{-3}$ (AZO) e $1,54 \text{ ng.m}^{-3}$ (KPZ) para o ácido linoleico. O ácido palmitoleico foi medido em quase todas as ocasiões em AZO, ocasionalmente em

PDD, SIL e SOB e nunca em AVE e KPZ. As concentrações médias totais para este composto atingiram $0,16 \text{ ng.m}^{-3}$ em SIL, $0,04 \text{ ng.m}^{-3}$ em AZO, $0,03 \text{ ng.m}^{-3}$ em SOB e $0,02 \text{ ng.m}^{-3}$ em PDD. Sazonalmente, os níveis médios foram superiores durante o Verão para os locais mais remotos (AZO, PDD, SIL e SOB) e, durante o Inverno, em AVE e KPZ (Tabela III.18).

Os níveis de concentração medidos para o ácido oleico e linoleico são comparados com os medidos em áreas remotas, rurais e sub-urbanas dos Estados Unidos da América (Brown et al., 2002; Zheng et al., 2002). As concentrações medidas para o ácido palmitoleico são menores do que as medidas em áreas remotas, rurais e sub-urbanas nos Estados Unidos da América e na parte Noroeste do oceano Pacífico (Zheng et al., 2002; Simoneit et al., 2004). A razão entre o ácido esteárico ($C_{18:0}$) e o ácido oleico ($C_{18:1}$) tem sido utilizada para avaliar a degradação do aerossol na atmosfera. Esta razão é utilizada para esta avaliação em virtude de o ácido mono-insaturado se degradar muito mais rapidamente por oxidação atmosférica do que o composto análogo saturado (Brown et al., 2002).

A razão $C_{18:0}/C_{18:1}$ medida durante o projecto “CARBOSOL” apresenta médias decrescentes para AVE (7,9), KPZ (6,3), SOB (4,3), SIL (3,5), AZO (2,8) e PDD (2,3). Resultados semelhantes aos obtidos em AVE e KPZ para esta razão foram medidos em local remoto dos Estados Unidos da América (“Big Bend National Park”- variação: 5 a 11; média: 6,6). Estas razões tão elevadas foram consideradas como sendo resultado da combinação de emissões biogénicas rurais locais e de aerossol proveniente de áreas urbanas (Brown et al., 2002). Sazonalmente, a razão $C_{18:0}/C_{18:1}$ apresenta médias superiores durante o Inverno em todos os locais, podendo levar a pressupor que os aerossóis amostrados apresentam maior decomposição neste período (Tabela III.11 e Figura III.37). Uma vez que isto não é expectável, as elevadas razões $C_{18:0}/C_{18:1}$ durante o Inverno são possivelmente explicadas: 1) no caso dos locais mais remotos (AZO, PDD, SIL, SOB) pelo decréscimo das emissões biogénicas dos ácidos $C_{18:0}$ e ácido $C_{18:1}$ (decréscimo de ácido $C_{18:1}$ mais significativo - Tabela III.18), associado ao transporte mais dificultado a longas distâncias de massas de ar contaminadas; 2) no caso de AVE e KPZ, durante o Inverno, a intensidade da queima de biomassa para aquecimento leva ao aumento das emissões de ácido $C_{18:0}$ e de ácido $C_{18:1}$, associada a condições de dispersão mais dificultadas.

Os ácidos esteárico e palmítico não são característicos de fontes específicas, mas a sua razão é única e pode ser utilizada para a identificação de fontes. A maior parte dos

processos responsáveis pela formação de partículas apresentam razões $C_{18:0}/C_{16:0}$ entre 0,2 e 0,7 (Rogge et al., 2006).

Em países em que se utilizam dejectos de gado bovino como combustível para a confecção culinária, o material particulado fino apresenta razões da ordem das duas unidades, enquanto que para vegetação foliar, emissões devido à queima de madeira e emissões automóveis, são registados tipicamente valores abaixo de 0,5. Valores entre 0,5 e 1,0 foram encontrados em poeiras de ressuspensão em campos agrícolas, poeiras de estradas pavimentadas e não pavimentadas e em fontes de material particulado fino específicas (preparação de “hamburgers” em grelhadores) (Rogge et al., 2006). Os locais afectos ao projecto “CARBOSOL” apresentam valores médios entre 0,55 e 0,89. Curiosamente, os locais montanhosos apresentam valores superiores durante o Inverno, enquanto os locais de amostragem a baixa altitude apresentam níveis médios máximos durante o Verão.

Os parâmetros geoquímicos podem ser utilizados para produzir correlações entre os compostos orgânicos e as fontes contributivas (Simoneit, 1986; Simoneit et al., 1988, 1991) (Tabela I.6). Com esta aproximação as contribuições são divididas em: ceras vegetais, componente microbiológica, resíduos de petróleo com outros elementos maturados termicamente e PAHs pirogénicos. A Figura III.38 apresenta os resultados sazonais da aplicação desta correlação para as amostras colhidas no decurso deste projecto. A matéria incluída nos gráficos circulares representa entre 79% (AZO) e 95% (SOB) da massa total de compostos orgânicos identificados por GC-MS, durante o Verão, e entre 47% (AZO) e 96% (SOB), durante o Inverno.

Compostos originados por ceras vegetais contribuem para o aerossol em percentagens mais significativas durante o Verão, na maior parte dos locais em estudo. A única excepção ocorre em AZO onde a percentagem de ceras vegetais é ligeiramente superior, durante o Inverno. As percentagens mais e menos significativas para compostos originados em ceras vegetais ocorrem em SIL com 69% (Verão) e em SOB com 15% (Inverno), respectivamente.

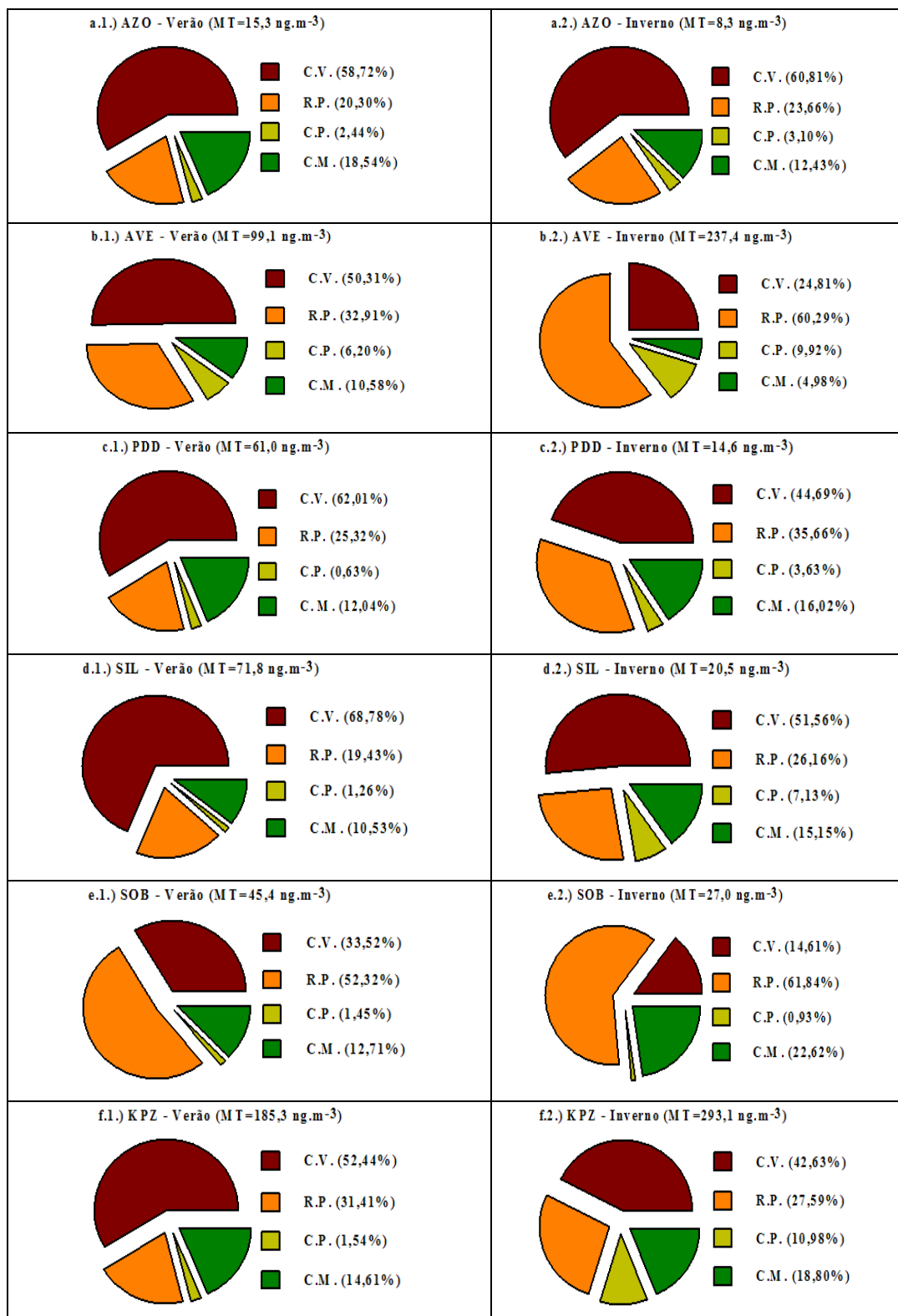


Figura III.38. Correlação de compostos orgânicos e fontes contributivas nos locais de amostragem. **Legenda da Figura III.38.:** C.V. – Ceras Vegetais; R.P.- Resíduos Petrôleo; C.P. – Compostos Pirogênicos; C.M. – Compostos Microbiológicos; MT - Massa Total Medida por GC-MS.

Compostos resultantes de resíduos de petróleo apresentam contribuições relativas maiores, durante o Inverno, em todos os locais. As percentagens mais e menos significativas de resíduos de petróleo são observadas durante o Inverno em SOB (62%) e durante o Inverno em SIL (19%), respectivamente.

Os compostos pirogénicos seguem um padrão similar ao comportamento observado para as fontes de resíduos de petróleo em AVE, PDD, SIL e KPZ, resultando em percentagens maiores durante o Inverno. SOB é uma excepção, uma vez que compostos pirogénicos apresentam percentagens similares nas duas estações. As contribuições relativas máximas e mínimas de fontes pirogénicas são encontradas durante o Inverno (11%) em AVE e KPZ e, durante o Verão (1%), em PDD e SOB, respectivamente.

A componente microbiológica apresenta concentrações superiores durante o Verão para locais de amostragem a baixas altitudes, tais como AZO e AVE. Nas outras localizações estudadas, esta componente é relativamente mais comum durante o Inverno.

Na Figura III.39 são apresentadas as proporções das diferentes fontes contributivas obtidas noutros estudos de aerossol orgânico em áreas rurais, remotas e urbanas. Comparativamente às medições efectuadas para outras áreas rurais (Figura III.39), os locais de amostragem estudados apresentam proporções semelhantes às medidas por Alves (2001) para a Giesta (Portugal) e Pertouli (Grécia). Os compostos pirogénicos medidos nos locais de amostragem do projecto “CARBOSOL” apresentam proporções mais elevadas, do que os locais rurais e remotos apresentados na Figura III.39. Os compostos microbiológicos medidos nos locais de amostragem do projecto “CARBOSOL” apresentam proporções da mesma ordem de grandeza das apresentadas para a Giesta, Pertouli e Nigéria.

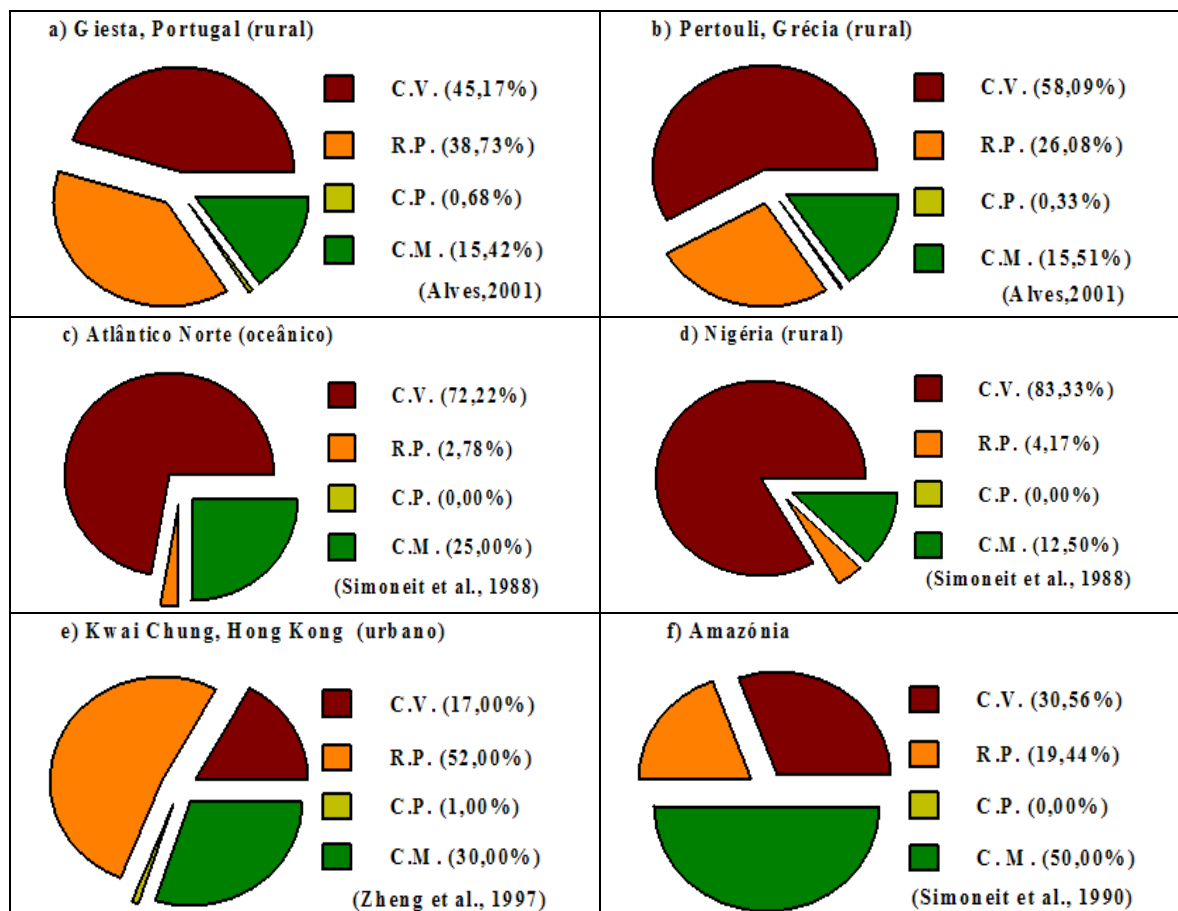


Figura III.39. Correlação de compostos orgânicos e fontes contributivas noutros locais.
(Ver legenda da Figura III.38).

IV) CONCLUSÃO

O estudo apresentado neste trabalho contribuiu para o esforço de caracterização da fracção particulada, encetado no âmbito do projecto “CARBOSOL”. O trabalho efectuado incluiu a colheita de material particulado em áreas rurais e remotas com recurso a amostradores de elevado caudal, a determinação do CE e CO com recurso a uma técnica de termo-volatilização com detecção de dióxido de carbono por infravermelho não dispersivo, a extracção com solventes da fracção orgânica da matéria particulada e a determinação qualitativa e quantitativa dos seus constituintes com recurso a GC-MS. A utilização de parâmetros empíricos disponíveis na literatura científica permitiu efectuar uma avaliação, da importância relativa da fracção orgânica na massa total do aerossol, da origem da fracção orgânica identificada e da determinação do contributo das várias fontes para a constituição do material particulado atmosférico.

Nos locais de amostragem portugueses, verifica-se que as concentrações de material particulado fino apresentam valores na mesma ordem de grandeza, durante todo o período de amostragem (superiores a $20 \mu\text{g.m}^{-3}$). Comparando os níveis de concentração mássica de material particulado medidos em AZO e AVE (ano de 2003) com a legislação em vigor, verifica-se que os limites impostos pela legislação Europeia para PM_{10} e Norte-Americana para $\text{PM}_{2,5}$ são ultrapassados.

A representatividade do material particulado fino é identificado, quer pela análise percentual (a média das PM_{10} que se encontram na fracção fina atinge 39% em AZO e 64% em AVE; entre 54% e 89% do material colhido com impactor em cascata encontra-se em dimensões inferiores a $3 \mu\text{m}$ em AVE), quer pela correlação e a razão entre as concentrações mássicas de $\text{PM}_{2,5}$ e PM_{10} (as quais são mais elevadas em AVE).

Em face destes resultados e tal como esperado, enquanto AVE é, principalmente, influenciado por processos de origem antropogénica (e.g. queima de biomassa), AZO é, principalmente, influenciado por processos de origem natural (e.g. sal marinho).

Os níveis de concentração mássica medidos são, notoriamente, influenciados por variáveis meteorológicas (precipitação, temperatura, velocidade e direcção do vento), bem como pela proximidade do mar ou pela ocorrência de intensos fogos florestais (e.g. Agosto 2003 - passagem de massas de ar contaminadas em áreas que sofreram fogos florestais e depois por AVE; concentração mássica de partículas, de carbono orgânico e carbono elementar).

Muito embora AZO e AVE apresentem níveis de concentração mássicos finos similares, a sua constituição é distinta. Para além da diferença no sal marinho, a análise do material particulado fino, por método termo-óptico, revelou a existência de uma fracção considerável de compostos de carbono em AVE, relativamente a AZO. Assim, enquanto em AZO, o aerossol carbonoso corresponde em média a 5% da massa particulada fina, em AVE, corresponde a 42%.

Relativamente aos diferentes locais de estudo do projecto “CARBOSOL”, as medições por método termo-óptico revelam níveis de concentração de carbono orgânico e carbono elementar de ordens diferentes. Enquanto num extremo, AVE e KPZ apresentam concentrações médias totais entre 9 e 10 $\mu\text{g.m}^{-3}$ para carbono orgânico e da ordem de 2 $\mu\text{g.m}^{-3}$ para carbono elementar, no outro extremo AZO apresenta concentrações médias totais da ordem das 0,53 $\mu\text{g.m}^{-3}$ para carbono orgânico e 0,07 $\mu\text{g.m}^{-3}$ para carbono elementar.

As variações sazonais das concentrações de carbono medidas nos locais afectos ao projecto “CARBOSOL” estão claramente relacionadas com a ocorrência de fenómenos de emissão, dispersão e transporte (^{210}Pb). Enquanto nos locais a baixas altitudes (e.g. AVE e KPZ) existe uma maior emissão de compostos carbonosos durante o Inverno, associada a condições de dispersão menores, resultando na acumulação de poluentes, principalmente durante a noite, (^{210}Pb , medições de monóxido de carbono, carbono elementar por etalómetro e radão em AVE) nos locais a altitudes mais elevadas (e.g. PDD, SOB) as concentrações de carbono alcançam valores superiores durante o Verão, devido a um transporte mais facilitado de poluentes de regiões de altitudes menores (^{210}Pb). Durante o Inverno, os locais a altitudes elevadas estão, frequentemente, sob a influência da troposfera livre, acima da camada limite e têm, consequentemente, níveis de carbono mais baixos.

A maior parte dos compostos orgânicos existentes no aerossol medido por método termo-óptico, evolui acima de 150°C, indicando uma existência limitada da fracção semi-volátil do aerossol em todas as localizações (5 a 7% do carbono total medido). Para além disso, a fracção correspondente a compostos orgânicos polares ao apresentar uma importância variável (superior em AVE, PDD, SIL e KPZ; inferior em AZO, SOB) e variação sazonal não muito significativa, revela que os processos fotoquímicos sobre compostos orgânicos voláteis não são a única origem de compostos orgânicos mais polares. Outra origem destes

compostos orgânicos resulta previsivelmente da queima doméstica de biomassa (marcadores moleculares).

As amostras efectuadas em AVE com impactor em cascata revelam um comportamento bimodal. Verifica-se que os compostos associados a emissões primárias predominam no modo grosseiro (e.g. sal marinho – sódio e cloro), e que o aerossol secundário resultante de conversão gás-partícula (sulfato e amónio) permanece no modo fino. É também notória a predominância do aerossol carbonoso em partículas inferiores a 3 µm (em média, o carbono elementar e o carbono orgânico, medidos em partículas inferiores a 3 µm, correspondem a 83% do carbono total medido). Esta distribuição de CO indica a importância dos processos de formação gás-partícula quer durante a combustão quer na atmosfera. De referir que, em algumas ocasiões o CO apresenta concentrações elevadas no modo grosseiro possivelmente relacionadas com bio-aerossóis (e.g. pólen), condensação de COVs nas partículas grosseiras ou poeiras contendo solo orgânico. Verifica-se também que a maior parte do material orgânico não polar se encontra em dimensões abaixo de 1,5 µm (HULIS e WSOC) e que esta fracção orgânica não polar é predominantemente originada pela queima de biomassa (levoglucosano e potássio). Enquanto algumas amostras parecem apresentar aerossóis com misturas internas (sulfato e CO com concentrações semelhantes na fracção sub-micrométrica), outras (semanas chuvosas e período de fogos) indicam a presença de misturas externas (sulfato com concentração inferior ao CO na fracção sub-micrométrica) resultantes de um processamento mais eficiente por parte das nuvens para o sulfato, ou uma nucleação preferencial de partículas de CO, nas plumas dos fogos florestais.

A matéria orgânica extraída com diclorometano representa em média entre 27% (PDD) e 60% (SOB) da massa orgânica medida por método termo-óptico. Sazonalmente, verifica-se um aumento significativo da percentagem de extracção no Inverno relativamente ao Verão. Enquanto em AVE ocorreu um incremento da ordem dos 4%, nos outros locais estudados este incremento variou entre 16% (PDD) e 48% (SIL).

A subsequente análise por GC-MS, resultou na identificação e quantificação de mais de 200 compostos orgânicos, correspondendo entre 2% (PDD e SIL) e 4% (AZO e KPZ) da massa orgânica medida por método termo-óptico.

Tal como esperado, a partir da variabilidade das concentrações de CO medidas por método termo-óptico, os níveis obtidos por GC-MS de espécies orgânicas são superiores nos locais

continentais a baixas altitudes (AVE, KPZ), relativamente aos locais mais remotos continentais a elevadas altitudes (PDD, SIL, SOB). As concentrações mais baixas de lípidos ocorrem em AZO.

A maior parte dos compostos medidos e as respectivas classes orgânicas apresentam uma clara variação sazonal, com padrões semelhantes aos observados para o CO medido por método termo-óptico. Em AVE e KPZ, para a maior parte dos compostos e famílias orgânicas, os máximos de concentração foram registados no Inverno. Para os locais continentais a elevadas altitudes (PDD, SIL, SOB), os níveis máximos foram frequentemente, observados no Verão. Em AZO, os níveis registados foram sempre baixos e não se detecta uma tendência sazonal.

Tal como noutros estudos de caracterização do aerossol carbonoso, os compostos identificáveis e extraíveis com diclorometano incluem homólogos de cadeia linear (*n*-alcanos, aldeídos, cetonas, álcoois, ácidos *n*-alcanóicos e ácidos *n*-alcenóicos), compostos aromáticos policíclicos, fenóis, esteróis, ftalatos e ácidos diterpenóides. Em geral, o material lipídico extraído e identificado apresenta médias totais de concentração mais elevadas para ácidos, álcoois e alcanos, do que para aldeídos, aromáticos e cetonas.

Nas amostras estudadas detectaram-se séries de *n*-alcanos entre C₁₃ e C₃₄ com médias totais de concentração entre 1,0 ng.m⁻³ (AZO) e 40 ng.m⁻³ (KPZ). Sazonalmente, as médias de concentração de alcanos alifáticos são superiores no Inverno em AVE e KPZ e durante o Verão em AZO, PDD, SIL e SOB. A concentração média sazonal de alcanos alifáticos apresenta variações mais significativas para AZO, PDD e SIL (> 45%) do que para AVE, SOB e KPZ (< 30%). A variação do máximo de concentração de alcanos alifáticos individuais depende da estação sazonal. Enquanto durante o Verão os máximos de concentração ocorrem a C₂₇, C₂₉ e C₃₁, indicando a presença significativa de fontes biogénicas; durante o Inverno os alcanos alifáticos com cadeias de carbono menores prevalecem, podendo ser indicativo da presença de fontes petrogénicas ou microbiológicas.

Os cálculos de CPI para alcanos revelam uma influência antropogénica significativa durante todo o período de amostragem em AVE (CPI < 3), e durante o Inverno para todas as outras localizações. Os cálculos de WNA mostram uma contribuição mais importante de ceras vegetais provenientes de plantas de grande porte para as concentrações de alcanos, durante o Verão, em todas as localizações. Existe também uma menor contribuição anual média desta fonte para AVE e SOB (aproximadamente 30%) em comparação com as

outras localizações (acima de 47%). Os cálculos de UCM:R indicam também uma maior importância de fontes antropogénicas (queima de combustíveis fósseis) para alcanos alifáticos em AVE e SOB (valores médios sazonais acima de 2,9) relativamente às outras localizações (valores médios sazonais abaixo de 2,4). Sazonalmente, enquanto SOB apresenta a média da razão UCM:R superior durante o Verão, todos os outros locais apresentam valores superiores durante o Inverno.

Nos locais estudados, os PAHs não substituídos identificados variam entre o fenantreno e o coroneno, com médias de concentração de PAHs totais entre 0,2 ng.m⁻³ (AZO) e 14,6 ng.m⁻³ (KPZ). Sazonalmente, as médias de concentração de aromáticos são superiores durante o Inverno em AVE, PDD, SIL e KPZ e durante o Verão em SOB. AZO não apresenta variação sazonal significativa. A concentração média sazonal de aromáticos apresenta variações mais significativas para AVE e KPZ (> 74%) do que para PDD, SIL e SOB (< 63%). Os PAHs não substituídos apresentam concentrações médias totais mais elevadas para compostos com 5 ou mais anéis benzénicos. A única exceção ocorre em SOB onde os PAHs não substituídos apresentam maiores concentrações em compostos com 4 anéis benzénicos. As concentrações médias mensais de compostos aromáticos individuais nunca excederam 5,8 ng.m⁻³ (KPZ). Esta concentração é duas a cinco vezes superior à concentração máxima medida noutras áreas rurais da Europa. O índice BaPe, utilizado para aceder ao nível de toxicidade do aerossol, apresenta médias sazonais superiores no decurso do Inverno para todas as localizações. O nível potencial de existência de risco carcinogénico (1,0 ng.m⁻³) é atingido em AVE e KPZ. A variação deste índice ocorre entre 0,22 e 3,35 ng.m⁻³ em AVE e entre 0,0 e 3,95 ng.m⁻³ em KPZ. As razões de diagnóstico para as concentrações de PAHs obtidas nos locais estudados e a comparação com os valores disponíveis na literatura indicam que, enquanto em AVE a contaminação de PAHs parece ser mais influenciada por óleos de lubrificação, queima de biomassa e de combustíveis fósseis, em todos os outros locais existe uma influência predominante de emissões de combustão de biomassa e de carvão.

Neste estudo os aldeídos identificados apresentam cadeias alifáticas entre C₁₁ e C₃₀ com concentrações médias totais entre 1,0 ng.m⁻³ (AZO, SOB) e 19 ng.m⁻³ (KPZ). Sazonalmente, as concentrações médias de aldeídos alifáticos são superiores durante o Inverno para AVE e, durante o Verão, para todas as outras localizações. Em geral, todos os locais de amostragem apresentam aldeídos com máximos de concentração para compostos

com mais de C_{22} durante todo o período de amostragem, indicando a origem destes compostos em produtos de abrasão da superfície das folhas da vegetação e queima de biomassa. A única exceção ocorre durante o Inverno em SOB, onde compostos como C_{14} e C_{15} prevalecem, indicando a existência de uma fonte microbiológica significativa.

As *n*-alcan-2-onas identificadas apresentam cadeias alifáticas entre C_{14} e C_{31} para a maior parte das localizações. AVE é a única exceção em virtude de apenas ter sido detectada a *n*-alcan-2-ona C_{29} . As concentrações médias das *n*-alcan-2-onas variaram entre $0,2 \text{ ng.m}^{-3}$ (AZO, PDD) e $3,4 \text{ ng.m}^{-3}$ (KPZ). Enquanto em KPZ não ocorre variação sazonal, nas outras localizações as concentrações médias de *n*-alcan-2-onas são superiores durante o Verão. De forma geral, as *n*-alcan-2-onas apresentam o mesmo comportamento que os aldeídos alifáticos, indicando uma possível origem similar.

Os álcoois identificados apresentam cadeias alifáticas entre C_{12} e C_{30} com concentrações médias totais entre $3,4 \text{ ng.m}^{-3}$ (AZO) e 35 ng.m^{-3} (KPZ). Sazonalmente, enquanto AZO, PDD, SIL e SOB apresentam médias de concentração mais elevadas durante o Verão, AVE e KPZ apresentam concentrações mais elevadas durante o Inverno. A concentração média sazonal de álcoois apresenta variações mais significativas para PDD, SIL e SOB ($> 80\%$) do que para AZO, AVE e KPZ ($< 45\%$). Em geral, todos os locais de amostragem apresentam álcoois com máximos de concentração para compostos C_{26} durante todo o período de amostragem, indicando origem significativa em ceras epicuticulares de plantas. As únicas exceções ocorrem em AZO onde os homólogos C_{28} e C_{30} são mais intensos, indicando misturas de origem vegetal de diferentes fontes regionais; e em SOB onde os homólogos C_{16} e C_{18} prevalecem na maior parte das ocasiões, indicando provavelmente a presença de fontes microbiológicas. Os cálculos de CPI revelam uma influência biogénica preponderante durante todo o período de amostragem em todas as localizações ($\text{CPI} > 3$). As únicas exceções ocorrem em AVE e SOB durante o Inverno ($\text{CPI} < 3$), indicando a existência de fontes não biogénicas. Os cálculos de WNAL revelam percentagens totais menores em SOB (62%) do que para todas as outras localizações ($> 74\%$) e, sazonalmente, são obtidas percentagens médias superiores de álcoois com origem em ceras vegetais durante o Inverno em AZO (90%) e durante o Verão em todos os outros locais ($> 77\%$).

Os ácidos identificados apresentam cadeias alifáticas entre C_9 e C_{32} com concentrações médias totais anuais entre $4,3 \text{ ng.m}^{-3}$ (AZO) e 117 ng.m^{-3} (KPZ). Sazonalmente, as concentrações médias de ácidos alifáticos são superiores no Inverno para AVE e KPZ e

durante o Verão para todas as outras localizações. A concentração média sazonal de ácidos apresenta variações mais significativas para AZO (> 80%) do que para todas as outras localizações (< 56%). Em geral, todos os locais de amostragem apresentam ácidos com máximos de concentração para compostos C_{16} durante todo o período de amostragem, indicando origem significativa em fontes microbiológicas. Alguns locais, tais como AVE e SIL apresentam em algumas ocasiões máximos de concentração a C_{24} , indicando a presença de ceras vegetais no aerossol. Os cálculos de CPI revelam uma influência biogénica significativa durante todo o período de amostragem em todos os locais estudados ($CPI > 3$). O cálculo de WNAC apresenta percentagens médias entre 62% (KPZ) e 72% (PDD); sazonalmente, as percentagens médias são superiores durante o Verão em AZO, PDD, SIL e KPZ e, durante o Inverno, em AVE e SOB.

Os parâmetros geoquímicos utilizados - CPI e WNA, WNAL e WNAC - revelam uma maior influência antropogénica para *n*-alcanos do que para álcoois alifáticos e ácidos *n*-alcanóicos. Os cálculos de proporção de ceras de origem vegetal demonstram, no conjunto das localizações, um mínimo sazonal para compostos mais polares e com origem biogénica de 46%, enquanto que para *n*-alcanos o mínimo sazonal atinge 19%.

A quantificação de compostos orgânicos de material particulado atmosférico, permitiu também confirmar e revelar outras actividades como responsáveis pelos marcadores moleculares identificados (queima de biomassa, emissão de vegetação, consumo de combustíveis fósseis e operações culinárias envolvendo a confecção de carne).

Os ácidos resínicos de vegetação conífera incluíram produtos inalterados e alterados termicamente. Enquanto os produtos alterados foram encontrados durante a maior parte do período estudado nos diferentes locais, os produtos inalterados foram, principalmente, observados em AVE e PDD. Enquanto em AVE, os diterpenóides termicamente alterados se apresentam como constituintes principais da massa orgânica, representando 48% do total dos compostos identificados por GC-MS, em todas as outras localizações, a proporção destes compostos variou entre 2% e 13%. Os produtos inalterados, por sua vez, foram maioritariamente encontrados em AVE e PDD, e atingiram proporções entre 0,1 e 2,4% dos compostos determinados por GC-MS. A proporção de ácidos alterados e inalterados está muito dependente dos parâmetros de combustão (temperatura de combustão, excesso de ar) e de parâmetros relacionados com o combustível (teor de humidade, tamanho da madeira, tipo de madeira).

Os compostos fenólicos resultantes da queima da lenhina das madeiras resinosas (compostos guaiacilo) e reteno foram apenas encontrados em AVE e PDD, indicando uma influência possível de fogos florestais e combustão de madeira em fogões e lareiras. Em AVE, verifica-se ainda que o comportamento sazonal da vanilina é contrário ao dos outros compostos, apresentando concentrações superiores durante o Verão de 2003, as quais poderão estar associadas ao transporte de massas de ar contaminadas em áreas onde ocorreram fogos florestais.

As diferentes distribuições de fitoesteróis, sugerem que o padrão de esteróis poderá estar relacionado com características geográficas, nomeadamente com as comunidades de plantas específicas do local e as condições climáticas. O padrão de esteróis revelou comportamento similar para AVE e KPZ com $C_{29} > C_{28} > C_{27}$, enquanto nos locais a elevadas altitudes a distribuição $C_{29} > C_{27} > C_{28}$ foi evidente. Em AZO, o esterol C_{28} está ausente e a predominância do esterol C_{29} foi encontrada. O padrão sazonal encontrado pode indicar a predominância de exsudações de ceras vegetais em áreas remotas e a queima de biomassa, possivelmente associada a emissões na confecção de carne em AVE e KPZ.

Os marcadores de petróleo foram, principalmente, identificados em AVE. Muito embora as concentrações de fitano e pristano medidas nos locais de amostragem portugueses apresentem valores menores do que os medidos noutras áreas rurais (muito provavelmente devido a volatilização durante o período semanal de amostragem), as razões entre pristano e fitano apresentam-se em consonância com outros parâmetros utilizados. Enquanto em AVE, os valores obtidos indicam a utilização de petroquímicos, em AZO, indicam a presença significativa de hidrocarbonetos biogénicos.

A constituição da fracção orgânica do aerossol dos diferentes locais estudados reflecte a incorporação nas amostras de resíduos de ceras vegetais provenientes de plantas vasculares, de contaminantes associados à utilização de combustíveis fósseis e de matéria com origem microbiológica. Os resíduos de ceras vegetais existentes nas partículas são constituídos, essencialmente, por ácidos alifáticos com uma predominância de compostos com número par de carbonos, relativamente aos compostos com número ímpar, *n*-alcanos com predominância de compostos com número ímpar, álcoois alifáticos com homólogos pares mais abundantes e compostos minoritários como as *n*-alcan-2-onas e *n*-alcanóis. A identificação de marcadores moleculares como os fitoesteróis, diterpenóides e ácidos resínicos confirmam a importância da contribuição de produtos sintetizados ou derivados

da vegetação. A contribuição antropogénica é identificada pela presença de hidrocarbonetos característicos de derivados do petróleo, incluindo hopanos, pristano, fitano e PAHs. A contribuição microbiológica resultante da incorporação de esporos, fungos, bactérias, poléns e outros constituintes, é identificada, essencialmente, pela presença de compostos alifáticos com número inferior a 20 carbonos para ácidos, álcoois e cetonas.

A correlação de compostos orgânicos e fontes contributivas revela a predominância de uma fracção originada a partir de ceras de plantas na maior parte dos locais de amostragem para os constituintes identificados. As únicas excepções ocorrem em AVE (Inverno) e em SOB (todo o período estudado), onde prevalece a fracção correspondente a resíduos de petróleo e outros componentes, termicamente maturados. A predominância desta fracção seria expectável em AVE durante todo o período de análise, e, em SOB, durante o Verão, devido a um transporte mais facilitado de poluentes de áreas a baixas altitudes e também a actividades de construção no local. No entanto, durante o Inverno, em SOB, não seria expectável que esta fracção fosse tão significativa em virtude deste local de amostragem estar sob influência da troposfera livre. Mesmo assim, as concentrações mais elevadas de alguns marcadores moleculares (e.g. levoglucosano, ácido desidroabiético), durante o Inverno, neste local de amostragem, indiciam a provável predominância de compostos termicamente maturados da queima de biomassa. As fontes microbiológicas apresentam um maior impacto nas regiões a baixas altitudes, tais como AZO e AVE, durante o Verão, enquanto para os outros locais apresentam concentrações superiores, durante o Inverno.

Apesar das limitações que possam ser atribuídas ao trabalho desenvolvido, este apresenta-se como uma mais valia pelo seu enquadramento no estudo do aerossol carbonoso. Assim, ao contrário da maioria dos estudos disponíveis na bibliografia, este trabalho foi desenvolvido em áreas rurais e remotas da Europa e por um período superior a um ano. Esta escala geográfica e temporal permitiu determinar a distribuição e a variação dos constituintes identificáveis/ quantificáveis do aerossol carbonoso e possibilitar a determinação de algumas das fontes responsáveis pela existência dos compostos orgânicos presentes na massa particulada.

De salientar que as metodologias utilizadas para a análise do aerossol carbonoso apenas permitem a caracterização de uma pequena parte da fracção orgânica, subsistindo hiatos relevantes na caracterização de compostos semi-voláteis e compostos de elevada massa

molecular. Assim, para que se encerre o balanço mássico desta fracção do aerossol carbonoso, será necessário continuar a desenvolver metodologias de análise alternativas e complementares.

Referências

- Abas M., Simoneit B., Elias V., Cabral J. e Cardoso J. (1995). Composition of higher molecular weight organic matter in smoke aerosol from biomass combustion in Amazonia, *Chemosphere*, **30**, 995-1015.
- Abas M. e Simoneit B. (1996). Composition of extractable organic matter of air particles from Malaysia: initial study. *Atmospheric Environment*, **15**, 2779-2793.
- Abas M., Oros D. e Simoneit B. (2004-a). Biomass burning as the main source of organic aerosol particulate matter in Malaysia during haze episodes. *Chemosphere*, **55**, 1089-1095.
- Abas M., Rahman N., Omar N., Maah M., Samah A., Oros D., Otto A. e Simoneit B. (2004-b). Organic composition of aerosol particulate matter during a haze episode in Kuala Lumpur, Malaysia. *Atmospheric Environment*, **38**, 4223-4241.
- Alves C. (2001). Origem e composição da matéria orgânica presente nos aerossóis atmosféricos. Tese de Doutorado. *Universidade de Aveiro*, Departamento de Ambiente e Ordenamento.
- Alves C., Pio C. e Duarte A. (1999). The organic composition of air particulate matter from rural and urban Portuguese areas. *Physics and Chemistry of the Earth (B)*, **24**, 705-709.
- Alves C., Pio C. e Duarte A. (2000). Particulate size distributed organic compounds in a forest atmosphere. *Environmental Science and Technology*, **34**, 4287-4293.
- Alves C., Pio C. e Duarte A. (2001). Composition of extractable organic matter of air particles from rural and urban Portuguese areas. *Atmospheric Environment*, **35**, 5485-5496.
- Anderson T., Charlson R., Schwartz S., Knutti R., Boucher O., Rodhe H. e Heintzenberg J. (2003). Climate forcing by aerosols – a haze picture. *Science*, **300**, 1103-1104.
- Appel B., Cheng W. e Salaymeh F. (1989). Sampling of carbonaceous particles in the atmosphere-II. *Atmospheric Environment*, **23**, 2167-2175.
- Arya P. S. (1999). Air pollution meteorology and dispersion. *Oxford University Press*, New York.

- Azevedo D., Moreira L. e Siqueira D. (1999). Composition of extractable organic matter in aerosols from urban areas of Rio de Janeiro city, Brazil. *Atmospheric Environment*, **33**, 4987-5001.
- Barbosa P., Liberta G. e Schmuck G. (2003). The European Forest Fires Information System (EFFIS) results on the 2003 fire season in Portugal by the 20th of August. *Institute for Environment and Sustainability*. European Commission.
- Barkenbus B., MacDougall C., Griest W. e Caton J. (1983). Methodology for the extraction and analysis of hydrocarbons and carboxylic acids in atmospheric particulate matter. *Atmospheric Environment*, **17**, 1537-1543.
- Birch M. e Cary R. (1996). Elemental carbon-based method for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust. *Aerosol Science and Technology*, **25**, 221-241.
- Blanchard P., Brook J. e Brazal P. (2002). Chemical characterization of the organic fraction of atmospheric aerosol at two sites in Ontario, Canada. *Journal of Geophysical Research*, **107**, D21, ICC 10-1, DOI 10.1029/2001JD000627.
- Blau K. e Darbre A. (1993). Chapter 2 - Esterification. Handbook of derivatives for chromatography. Edited by Blau K., Halket J.. 2nd Edition. *John Wiley & Sons Inc.*, West Sussex.
- Boubel R., Fox D., Turner D. e Stern A. (1994). Fundamentals of air pollution. 3rd Edition. *Academic Press*, San Diego.
- Boucher O. e Haywood J. (2001). On summing the components of radiative forcing of climate change. *Climate Dynamics*, **18**, 297-302.
- Boy, M., Petäjä, T., Dal Maso, M., Rannik, U., Rinne, J., Aalto, P., Laaksonen, A., Vaattovaara, P., Joutsensaari, J., Hoffmann, T., Warnke, J., Apostolaki, M., Stephanou, E., Tsapakis, M., Kavourakis, A., Pio, C., Carvalho, A., Römpp, A., Moortgat, G., Spirig, C., Guenther, A., Greenberg, J., Ciccioli, P. e Kulmala, M. (2004). Overview of the field measurement campaign in Hyytiälä, August 2001 in the framework of the EU project OSOA. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **4**, 657-678.
- Brimblecombe P. (1986). Air composition and chemistry. *Cambridge University Press*, Cambridge, UK.

- Brook J., Dabek-Zlotorzynska E., Lee P. e Lu G. (2004). Fine particulate C₁-C₈ acids in Toronto and Vancouver, Canada: analysis of a two-year daily time series. *Abstracts 8th International Conference on Carbonaceous Particles in the Atmosphere*, Vienna, Austria.
- Brown S., Herckes P., Ashbaugh L., Hannigan M., Kreidenweis S. e Collett Jr. J. (2002). Characterization of organic aerosol in Big Bend National Park, Texas. *Atmospheric Environment*, **36**, 5807–5818.
- Cabada J., Pandis S., Robinson A. e (2002). Sources of atmospheric carbonaceous particulate matter in Pittsburgh, Pennsylvania. *Journal of Air and Waste Management*, **52**, 732-741.
- Cabada J., Pandis S., Subramanian R., Robinson A., Polidori A. e Turpin B. (2004). Estimating the secondary organic aerosol contribution to PM_{2.5} using the EC tracer method. *Aerosol Science and Technology*, **38**, 140-155.
- Cachier H., Bremond M.P. e Buat-Menard P. (1989). Carbonaceous aerosols from different tropical biomass burning sources. *Nature*, **340**, 371-373.
- Cachier H. (1998). Carbonaceous combustion aerosols. Edited by Harrison R., Grieken R., 1998. IUPAC series on analytical and physical chemistry of environmental systems. *John Wiley & Sons Inc.*
- Cadle S., Groblicki P. e Stroup D. (1980). An automated carbon analyser for particulate samples. *Analytical Chemistry*, **52**, 2201-2206.
- Cao J., Lee S., Ho K., Zhang X., Zou S., Fung K., Chow J. e Watson J. (2003). Characteristics of carbonaceous aerosol in Pearl River Delta Region, China during 2001 winter period. *Atmospheric Environment*, **37**, 1451-1460.
- Cao J., Lee S., Ho K., Zou S., Zhang X. e Pan J. (2003-a). Spatial and seasonal distributions of atmospheric carbonaceous aerosols in Pearl River Delta Region, China. *China Particuology*, **1**, 1, 33-37.
- Cao J., Lee S., Ho K., Zou S., Fung K., Li Y., Watson J. e Chow J. (2004). Spatial and seasonal variations of atmospheric organic carbon and elemental carbon in Pearl River Delta Region, China. *Atmospheric Environment*, **38**, 4447-4456.

- Cao J., Chow J., Lee S., Li Y., Chen S., An Z., Fung K., Watson J., Zhu C. e Liu S. (2005). Characterization and source apportionment of atmospheric organic and elemental carbon during fall and winter of 2003 in Xi'an, China. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, **5**, 3561-3593.
- Carvalho A. (2003). Caracterização do aerosol carbonoso na atmosfera – Compostos secundários e solúveis em água. Tese de Doutoramento. *Universidade de Aveiro*, Departamento de Ambiente e Ordenamento.
- Caseiro A. (2003). Monitorização de poluentes atmosféricos. Relatório de Projecto da Licenciatura de Engenharia do Ambiente. *Universidade de Aveiro*, Departamento de Ambiente e Ordenamento.
- Cass G. (1998). Organic molecular tracers for particulate air pollution sources. *Trends in Analytical Chemistry*, **17** (6), 356–366.
- Castanho A. e Artaxo P. (2001). Wintertime and summer time São Paulo aerosol source apportionment study. *Atmospheric Environment*, **35**, 4889-4902.
- Castro L. (1997). Composição e origem dos poluentes particulados numa atmosfera costeira. Tese de Doutoramento. *Universidade de Aveiro*, Departamento de Ambiente e Ordenamento.
- Castro L., Pio C., Harrison R. e Smith D. (1999). Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: estimation of secondary organic carbon concentrations. *Atmospheric Environment*, **33**, 2771-2781.
- Cecinato (1997). Polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH), Benzo[a]pyrene (BaPy) and nitrated-PAH (NPAH) in suspended particulate matter. *Annali di Chimica*, **87**, 483-496.
- Charlson R. e Ogren J. (1982). The atmospheric cycle of elemental carbon. Particulate carbon–Atmospheric Life Cycle. In: Particulate carbon: Atmospheric life cycle. Edited by Wolff T. e Klimisch L., 3-16, *Plenum Press*.
- Charlson R., Schwartz J., Hales R., Cess R., Coakley J., Hansen E. e Hofmann D. (1992). Climate forcing by anthropogenic aerosol. *Science*, **255**, 423-430.
- Chin B., Choy M., Burdick M., Strieter R., Risby T. e Choi A. (1998). Induction of apoptosis by particulate matter: role of TNF α and MAPK. *American Journal Physiology*, **275** (5 Pt1), L942-949.

- Chin M., Ginoux P., Kinne S., Torres O., Holben B., Duncan B., Martin R., Logan J., Higurashi A. e Nakajima T. (2002). Tropospheric aerosol optical thickness from the GOCART model and comparisons with satellite and sunphotometer measurements. *Journal of Atmospheric Science*, **59**, 461-483.
- Chow J., Watson J., Pritchett L., Pierson W., Frazier C. e Purcell R. (1993). The DRI thermal/ optical reflectance carbon analysis system: Description, evaluation and applications in U.S. air quality studies. *Atmospheric Environment*, **27A**, 1185-1201.
- Chow J., Watson J., Fugita E., Lu Z., Lawson R. e Ashbaugh L. (1994). Temporal and spatial variations of PM_{2.5} and PM₁₀ aerosol in the southern California air quality study. *Atmospheric Environment*, **28**, 2061-2080.
- Chow J., Watson J. e Lu Z. (1996). Descriptive analysis of PM_{2.5} and PM₁₀ at regionally representative locations during SJVAQS/ AUSPE.G. *Atmospheric Environment*, **30**, 2079-2112.
- Chow J., Watson J., Crow D., Lowenthal D. e Merrifield T. (2001). Comparison of IMPROVE and NIOSH carbon measurements. *Aerosol Science and Technology*, **34**, 23-34.
- Chuang C., Penner J., Prospero M., Grant K., Rau G. e Kawamoto K. (2002). Cloud susceptibility and the first aerosol indirect forcing. Sensitivity to black carbon and aerosol concentrations. *Journal of Geophysical Research*, **107 (D21)**, 4564, doi: 10.1029/2000JD000215.
- Chung S. e Seinfeld J. (2002). Global distribution and radiative forcing of carbonaceous aerosols. *Journal of Geophysical Research*, **107 (D19)**, 4407, doi:10.1029/2001JD001274.
- Claeys M., Graham B., Vas G., Wang W., Vermeylen R., Pashynska V., Cafmeyer J., Guyon P. Andreae M., Artaxo P. e Maenhaut W. (2004-a). Formation of secondary organic aerosols through photooxidation of isoprene. *Science*, **303**, 1173-1176.
- Claeys M., Wang W., Ion A., Kourchev I., Gelencsér A. e Maenhaut W. (2004-b). Formation of secondary organic aerosols from isoprene and its gas-phase oxidation products through reaction with hydrogen peroxide. *Atmospheric Environment*, **38**, 4093-4098.

- Clarke A., Willison M. e Zek E. (1984). A comparison of urban and rural aerosol composition using dichotomous samplers. *Atmospheric Environment*, **18**, 1767-1775.
- Clarke A. e Karini G. (1992). Characterization of the carbonate content of atmospheric aerosols. *Journal of Atmospheric Chemistry*, **14**, 119-128.
- Colbeck I. (1995). Particle emission from outdoor and indoor sources. The Handbook of Environmental Chemistry 4 D– Airborne particulate matter. Edited by Kouimtzis T., Samara C.. *Springer Verlag*, Colchester.
- Cooke W. e Wilson J. (1996). A global black carbon aerosol model. *Journal of Geophysical Research-Atmosphere*, **101**, 19395-19409.
- Cooke W., Liousse C., Cachier H. e Feichter (1999). Construction of 1° x 1° degree fossil fuel emission data set for carbonaceous aerosol and implementation and radiative impact in the ECHAM model. *Journal of Geophysical Research*, **104**, 22.137-22.162.
- Cooke W., Ramaswamy V. e Kasibhatla P. (2002). A general circulation model study of the global carbonaceous aerosol distribution. *Journal of Geophysical Research*, **107** (D16), 4279, doi: 10.1029/2001JD001274.
- Dinar E., Taraniuk I., Graber E., Katsman S., Moise T., Anttila T., Mentel T. e Rudich Y. (2006). Cloud condensation nuclei properties of model and atmospheric HULIS. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, **6**, 1073-1120.
- Dockery D., Pope C., Xiping X., Spengler J., Ware J., Fay M., Ferris B. e Speizer F. (1993). An association between air pollution and mortality in six U.S. cities. *New England Journal of Medicine*, **329**, (24), 1753-1759.
- Dockery D. e Pope C. (1994). Acute respiratory effects of particulate air pollution. *Annual Review of Public Health*, **15**, 107-32.
- Dockery D. e Pope C. (1997). Outdoor Air 1: Particulates. In Topics in Environmental Epidemiology ; Steenland K., Savitz Eds.; *Oxford University Press*, New York, 119-166.
- Dörr G., Hippelein M., Kaupp H. e Hutzinger O. (1996). Baseline contamination assessment for a new resource recovery facility in Germany: Part IV: Levels and

- profiles of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in ambient air. *Chemosphere*, **33**, 1569-1578.
- Duarte R. M., Santos E. B. H., Pio C. A. e Duarte A. C. (2005). Comparison of structural features of water-soluble organic matter from atmospheric aerosols with those of humic substances from aquatic environments. Submitted to *Environmental Science and Technology*.
- Edney E., Kleindienst T., Jaoui M., Lewandowski M., Offenberg J., Wang W. e Claeys M. (2005). Formation of 2-methyl tetrols and 2-methylglyceric acid in secondary organic aerosol from laboratory irradiated isoprene/NOx/ SO₂/ air mixtures and their detection in ambient PM_{2.5} samples collected in the eastern United States. *Atmospheric Environment*, **39**, 5281-5289.
- Eiguren- Fernandez A., Miguel A., Froines J., Thurairatnam S. e Avol E. (2004). Seasonal and spatial variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in vapor-phase and PM_{2.5} in Southern California urban and rural communities. *Aerosol Science and Technology*, **38**, 447-455.
- Elias V., Simoneit B., Pereira A., Cabral J. e Cardoso J. (1999). Detection of high molecular weight organic tracers in vegetation smoke samples by high-temperature gas chromatography-mass spectrometry. *Environmental Science and Technology*, **33**, 2369-2376.
- Elder A., Gelein R., Finkelstein J., Cox C., Oberdörster G. (2000). Endotoxin priming affects the lung response to ultrafine particles and ozone in young and old rats. *Inhalation Toxicology*, **12** (Suppl. 1), 85-98.
- E.P.A. (1998). Particulate matter (PM_{2.5}) speciation guidance document – draft. *U.S. E.P.A.*.
- E.P.A. (1999). Compendium method TO-13A - determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in ambient air using gas chromatography- mass spectrometry (GC-MS). 2nd Edition. *EPA/625/R-96/010b*.
- E.P.A. (2000). QA handbook method 2.12 – additional guidance on PM_{2.5} cassette handling and transportation.

- Evershed R. (1993). Chapter 4 – Advances in silylation. Handbook of derivatives for chromatography. Edited by Blau K., Halket J.. 2nd Edition. *John Wiley & Sons*, West Sussex.
- Fang M., Zheng M., Wang F., To K., Jaafar A. e Tong S. (1999). The solvent- extractable organic compounds in the Indonesia biomass burning aerosols– characterization studies. *Atmospheric Environment*, **33**, 783-795.
- Fine P., Cass G. e Simoneit B. (2001). Chemical characterization of fine particle emissions from the fireplace combustion of woods grown in the Northeastern United States. *Environmental Science and Technology*, **35**, 2665-2675.
- Fine P., Cass G. e Simoneit B. (2002). Chemical Characterization of Fine Particle Emissions from the Fireplace Combustion of Woods Grown in the Southern United States. *Environmental Science and Technology*, **36**, 1442-1451.
- Forest C. Stone P., Sokolev A., Allen M. e Webster M. (2002). Quantifying uncertainties in climate system properties with the use of recent climate observations. *Science*, **295**, 113-117.
- Fraser M., Cass G., Simoneit B. e Rasmussen R. (1997). Air quality model evaluation data for organics.4. C₂-C₃₆ non-aromatic hydrocarbons. *Environmental Science and Technology*, **31**, 2356-2367.
- Fraser M., Cass G. e Simoneit B. (1998). Gas- phase and particle- phase organic compounds emitted from motor vehicle traffic in a Los Angeles roadway tunnel. *Environmental Science and Technology*, **32**, 2051-2060.
- Fraser M., Cass G. e Simoneit B. (1999). Particulate organic compounds emitted from motor vehicle exhaust and in the urban atmosphere. *Atmospheric Environment*, **33**, 2715-2724.
- Fraser M. e Lakshmanan K. (2000). Using levoglucosan as a molecular marker for the long-range transport of biomass combustion aerosol. *Environmental Science and Technology*, **34**, 4560-4564.
- Fraser M., Glen C. e Simoneit B. (2003). Air quality model evaluation data for organics.6, C₃-C₂₄ organic acids. *Environmental Science and Technology*, **37**, 446-453.
- Fung K. (1990). Particulate carbon speciation by MnO₂ oxidation. *Aerosol Science and Technology*, **12**, 122-127.

- Fung K., Chow J., e Watson J. (2002). Evaluation of OC/EC speciation by thermal manganese dioxide oxidation and the IMPROVE method. *Journal of Air and Waste Management Association*, **52**, 1333-1341.
- Funk W., Dammann V. e Donnervert G. (1995). Quality Assurance in Analytical Chemistry. *VCH*.
- Gelencsér A., Hoffer A., Kiss G., Tombácz E., Kurdi R. e Bencze L. (2003). In-situ formation of light-absorbing organic matter in cloud water. *Journal of Atmospheric Chemistry*, **45**, 25-33.
- Gelencsér A. (2004). Carbonaceous aerosol. Atmospheric and Oceanographic Science Library, *Springer*.
- Gogou A., Stratigakis N., Kanakidou M. e Stephanou E. (1996). Organic aerosols in Eastern Mediterranean: Components source reconciliation by using molecular markers and atmospheric back trajectories. *Organic Geochemistry*, **25**, 79–96.
- Gogou A., Apostolaki M. e Stephanou E. (1998). Determination of organic molecular markers in marine aerosols and sediments: One- step flash chromatography compound class fractionation and capillary gas chromatographic analysis. *Journal of Chromatography A*, **799**, 215-231.
- Gogou A. e Stephanou E. (2000). Urban and rural organic fine aerosols: Components source reconciliation using an organic geochemical approach, In: Spurny K. (Ed.), *Aerosol Chemical Process in the Environment*, *Lewis Publishers*, 457–485.
- Gomes J. (2001). Poluição atmosférica– Um manual universitário. *Publindústria-Edições Técnicas*, Porto.
- Götz G., Mészáros E. e Vali G. (1991). Atmospheric particles and nuclei. *Akadémiai Kiadó*, Budapest.
- Graber E. e Rudich Y. (2006). Atmospheric HULIS: How humic-like are they? A comprehensive and critical review. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **6**, 729-753.
- Graham B., Mayol-Bracero O., Guyon P., Roberts G., Decesari S., Facchini M., Artaxo P., Maenhaut W., Köll P. e Andreae M. (2002). Water-soluble organic compounds in biomass burning over Amazonia. 1. Characterization by NMR and GC-MS. *Journal of Geophysical Research*, **107 D20**, doi: 10/1029/2001JD000336.

- Grant K., Chuang C., Grossman A. e Penner J. (1999). Modelling the spectral optical properties of ammonium sulfate and biomass burning aerosols: Parameterization of relative humidity effects and model results. *Atmospheric Environment*, **33**, 2603-2620.
- Gray H., Cass G., Huntzicker J., Heyerdahl E. e Rau J. (1986). Characteristics of atmospheric organic and elemental carbon particle concentrations in Los Angeles. *Environmental Science and Technology*, **20**, 580-589.
- Griffin R., Cocker III D., Flagan R. e Seinfeld J. (1999-a). Organic aerosol formation from the oxidation of biogenic hydrocarbons. *Journal of Geophysical Research*, **104**, 3555-3567.
- Griffin R., Cocker III D., Seinfeld J. e Dabdub D. (1999-b). Estimate of global atmospheric organic aerosol from oxidation of biogenic hydrocarbon. *Geophysical Research Letters*, **26**, 2721-2724.
- Guenther A., Hewitt C., Erickson D., Fall R., Geron C., Graedel T., Harley P., Klinger L., Lerdau M., McKay W., Pierce T., Scholes B., Steinbrecher R., Tallamraju R., Taylor J. e Zimmerman P. (1995). A global model of natural volatile organic compound emissions. *Journal of Geophysical Research-Atmosphere*, **100**, 8873-8892.
- Hansen A., Rosen H. e Novakov T. (1982). Real-time measurements of the absorption coefficient of aerosol particles. *Applied Optics*, **21**, 3060-3062.
- Hansen A., Conway T., Steele L., Bodhaine B., Thoning K., Tans P. e Novakov T. (1989). Correlations among combustion effluent species at Barrow, Alaska: Aerosol black carbon, carbon dioxide, methane. *Journal of Atmospheric Chemistry*, **9**, 283-299.
- Hansen A. (1996). The Aethalometer TM .*Magee Scientific Company*, Berkeley, California, USA.
- Hansen J., Sato M., Lacis A., Ruedy R., Tegen I. e Matthews E. (1998). Climate forcings in the industrial era. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **95**, 12753-12758.
- Hawthorne S., Miller D., Barkley R. e Krieger M. (1988). Identification of methoxylated phenols as candidate tracers for atmospheric wood smoke pollution. *Environmental Science and Technology*, **23**, 1191-1196.

- Hays M., Geron C., Linna K. e Smith N. (2002). Speciation of gas-phase and fine particle emissions from burning of foliar fuels. *Environmental Science and Technology*, **36**, 2281–2295.
- Haywood J. e Ramaswamy V. (1998). Global sensitivity studies of the direct radiative forcing due to anthropogenic sulfate and black carbon aerosols. *Journal of Geophysical Research*, **103**, 6043-6058.
- Haywood J. e Boucher O. (2000). Estimates of the direct and indirect radiative forcing due to tropospheric aerosols: A review. *Reviews of Geophysics*, **38**, 4, 513-543.
- Hedberg E., Kristensson A., Ohlsson M., Johansson C., Johansson P.-A., Swietlicki E., Vesely V., Wideqvist U. e Westerholm R. (2002). Chemical and physical characterization of emissions from birch wood combustion in a wood stove. *Atmospheric Environment*, **36**, 4823–4837.
- Heintzenberg J. (1989). Fine particles in the global troposphere: a review. *Tellus*, **41B**, 149-160.
- Hildemann L., Mazurek M., Cass G. e Simoneit B. (1991-a). Quantitative characterization of urban sources of organic aerosol by high- resolution gas chromatography. *Environmental Science and Technology*, **25**, 1311-1325.
- Hildemann L., Markowski G. e Cass G. (1991-b). Chemical composition of emissions from urban sources of fine organic aerosol. *Environmental Science and Technology*, **25**, 744-759.
- Hjorth J., Viidanoja J., Manca R., Putaud J.-P., Ferri D., Jensen N., Astorga C., Larsen B., van Dingenen R., Dell’Acqua A., Winterhalter R. e Bolzacchini E. (2002). Investigation of the OH-initiated oxidation of aromatics in air: Gas phase and condensable products and hygroscopicity of secondary aerosol. In: Transport and chemical transformation in the troposphere, proceedings of the EUROTRAC Symposium 2002, Garmisch-Partenkirchen, 11-15. Edited by Midgley P., Reuther M., Margraf Verlag, Weikersheim, Germany.
- Ho K., Lee S., Yu J., Zou S. e Fung K. (2002). Carbonaceous characteristics of atmospheric particulate matter in Hong Kong. *The Science of the Total Environment*, **300**, 59-67.

- Hobbs P., Reid J., Kotchenruther R., Ferek R. e Weiss R. (1997). Direct radiative forcing by smoke from biomass burning. *Science*, **275**, 1776-1778.
- Hoffer A., Kiss G., Blazsó M. e Gelencsér A. (2004). Chemical characterization of humic-like substances (HULIS) formed from a lignin-type precursor in model cloud water. *Geophysical Research Letters*, **31**, doi:10.1029/2003GL018962.
- Hoffmann T., Odum J., Bowman F., Collins D., Klockow D., Flagan R. e Seinfeld J. (1997). Formation of organic aerosols from the oxidation of biogenic hydrocarbons. *Journal of Atmospheric Chemistry*, **26**, 189-222.
- Howsam M. e Jones K. (1998). PAHs and related compounds chemistry. In Handbook of Environmental Chemistry (edited by Nielsen A.), *Springer*, Berlin.
- Hübschmann H.-J. (2001). Handbook of GC/ MS: Fundamentals and applications. *Wiley VCH*.
- Huntzicker J., Johnson R., Shah J. e Cary R. (1982). Analysis of organic and elemental carbon in ambient aerosol by a thermal-optical method. Particulate Carbon: Atmospheric Life Cycle. Edited by: Wolff G., Klimisch R.. *Plenum Press*, 79-88.
- Ion A., Vermeylen R., Kourichev I., Cafmeyer J., Chi X., Gelencsér A., Maenhaut W. e Claeys M. (2005). Polar organic compounds in rural PM_{2.5} aerosols from K-pusztá, Hungary, during a 2003 summer field campaign: sources and diurnal variations. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, **5**, 1863-1889.
- IPCC (2001). Intergovernmental Panel on Climate Change, Third Assessment Report, *Cambridge University Press*.
- Jacobson M., Hansson H.-C., Noone K. e Charlson R. (2000). Organic atmospheric aerosols: Review and state of the science. *Reviews of Geophysics*, **38**, 267-294.
- Jang M., Czoschke N., Lee S. e Kamens R. (2002). Heterogeneous atmospheric aerosol production by acid-catalyzed particle-phase reactions. *Science*, **298**, 814-817.
- Johnson R. e Huntzicker J. (1979). Analysis of volatilizable and elemental carbon in ambient aerosols. In Carbonaceous particles in the atmosphere. Edited by T. Novakov, Lawrence Berkley Laboratory, California, 10-13.
- Jones A., Roberts D. e Slingo A. (1994). Indirect radiative forcing by anthropogenic sulphate aerosols. *Nature*, **370**, 450-453.

- Kadowaki S. (1994). Characterization of carbonaceous aerosols in the Nagoya urban area. 2. Behavior and origin of particulate *n*-alkanes. *Environmental Science and Technology*, **28**, 129-135.
- Kadowaki S. (2000). Characterization of urban aerosols in the Nagoya area, In: Spurny K. (Ed.), *Aerosol Chemical Process in the Environment*, *Lewis Publishers*, Boca Raton FL, 379–403.
- Kalberer M., Paulsen D., Sax M., Steinbacher M., Dommen J., Prevot A., Fisseha R., Weingartner E., Frankevich V., Zenobi R. e Baltensperger U. (2004). Identification of polymers as major components of atmospheric organic aerosol. *Science*, **303**, 1659-1662.
- Kanakidou M., Tsigaridis K., Dentener F. e Crutzen P. (2000). Human activity enhances the formation of organic aerosols by biogenic hydrocarbon oxidation. *Journal of Geophysical Research*, **105**, 9243-9254.
- Karasek F. e Clement R. (1988). *Basic gas chromatography-mass spectrometry: Principles and techniques*. *Elsevier*, Amsterdam.
- Kavouras I., Mihalopoulos N. e Stephanou E. (1998). Formation of atmospheric particles from organic acids produced by forests. *Nature*, **395**, 683-686.
- Kavouras I., Lawrence J., Koutrakis P., Stephanou E. e Oyola P. (1999). Measurement of particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons in Santiago de Chile: Source reconciliation and evaluation of sampling artifacts. *Atmospheric Environment*, **33**, 4977-4986.
- Kavouras I. G., Koutrakis P., Tsapakis M., Lagoudaki E., Stephanou E. G., Baer D. V. e Oyola P. (2001). Source apportionment of urban particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons using multivariable methods. *Environmental Science and Technology*, **35**, 2288-2294.
- Kawamura K. e Ikushima K. (1993). Seasonal changes in the distribution of dicarboxylic acids in the urban atmosphere. *Environmental Science and Technology*, **27**, 2227-2235.
- Kebbekus B. e Mitra S. (1998). *Environmental chemical analysis*. *Blackie Academic & Professional*, London.

- Khalil M. e Rasmussen R. (2003). Tracers of wood smoke. *Atmospheric Environment*, **37**, 1211-1222.
- Kim Y., Moon K.-C. e Lee J. (2000-a). Organic and elemental carbon in fine particles at Kosan, Korea. *Atmospheric Environment*, **34**, 3309-3317.
- Kim Y., Moon K.-C., Shim S.-G., Lee J., Kim J., Fung K., Carmichael G., Song C., Kang C., Kim H.-K. e Lee C. (2000-b). Carbonaceous species in fine particles at the background sites in Korea between 1994 and 1999. *Atmospheric Environment*, **34**, 5053-5060.
- Kirchstetter T., Corrigan C. e Novakov T. (2001). Laboratory and field investigation of adsorption of gaseous organic compounds onto quartz filters. *Atmospheric Environment*, **35**, 1663–1671.
- Kitson F., Larsen B. e McEwen C. (1996). Gas chromatography and mass spectrometry-a practical guide. *Academic Press*, San Diego.
- Knutti R., Stocker T., Joos F. e Plattner G.-K. (2002). Constraints on radiative forcing and future climate change from observations and climate model ensembles. *Nature*, **416**, 719-723.
- Koch D. (2001). Transport and direct radiative forcing of carbonaceous and sulfate aerosols in the GISS GCM. *Journal of Geophysical Research*, **106**, 20,311-20,332.
- Kourtchev I., Ruuskanen T., Maenhaut W., Kulmala M. e Claeys M. (2005). Observation of 2-methyltetrols and related photo-oxidation products of isoprene in boreal forest aerosols from Hyytiälä, Finland. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, **5**, 2947-2971.
- Krivácsy Z., Hoffer A., Sárvári Zs., Temesi D., Baltensperger U., Nyeki S., Weingartner E., S. Kleefeld S. e Jennings S. (2001). Role of organic and blackcarbon in the chemical composition of atmospheric aerosol at European background sites. *Atmospheric Environment*, **35**, 6231–6244.
- Kunit M. e Puxbaum H. (1996). Enzymatic determination of the cellulose content of atmospheric aerosols. *Atmospheric Environment*, **30**, 1233-1236.
- Lall R., Kendall M., Ito K. e Thurston G. (2004). Estimation of historical annual PM_{2.5} exposures for health effects assessment. *Atmospheric Environment*, **38**, 5217–5226.

- Lazaridis M., Gehrig R., Tørseth K., Espen Yttri K., Semb A., Larssen S., Stordal F., Schaug J., Hov Ø., Hjellbrekke A.-G., Hanssen J., Dye C., Hüglin C., Hofer P., Smolik J., Zdimal V., Eleftheriadis K., Colbeck I., Nyeki S., Mihalopoulos N. e Havranek V. (2001). Measurements of Particulate Matter in EMEP. EMEP/CCC-Report 5/2001.
- Lee K. e Ramarmurthi M. (1993). Filter collection. In *Aerosol Measurement: Principles Techniques and Applications*. Edited by Willeke K., Baron P.. *Van Nostrand, Reinhold*, 179–205, New York.
- Lee T. (1998). A beginner's guide to mass spectral interpretation. *John Wiley & Sons Inc.*, Chichester.
- Lennon S., Zhang Z., Lessmann R. e Webster S. (1998). Experiments on particle deposition in the Human upper respiratory system. *Aerosol Science and Technology*, **28** (5), 464-474.
- Levin I., Born M., Cuntz M., Langendörfer U., Mantsch S., Naegler T., Schmidt M., Varlagin A., Verclas S. e Wagenback D. (2002). Observations of atmospheric and soil exhalation rate of radon-222 at a Russian forest site. *Tellus*.
- Li C. e Kamens R. (1993). The use of polycyclic aromatic hydrocarbons as source signatures in receptor modelling. *Atmospheric Environment*, **27**, 523-532.
- Lighty J. Veranth J. e Sarofim A. (2000). Combustion aerosols: factors governing their size and composition and implications to human health. *Journal of Air and Waste Management Association*, **50**, 1565-1618.
- Limbeck A., Kulmala M. e Puxbaum H. (2003). Secondary organic aerosol formation in the atmosphere via heterogeneous reaction of gaseous isoprene on acidic particles. *Geophysical Research Letters*, **30**, doi: 10.1029/2003GL017738.
- Liousse C., Cachier H. e Jennings S. (1993). Optical and thermal measurements of black carbon aerosol content in different environments: variation of the specific attenuation cross- section, sigma (s). *Atmospheric Environment*, **27A**, 1203-1211.
- Liousse C., Penner J., Chuang C., Walon J., Eddleman H. e Cachier H. (1996). A global three dimensional model study of carbonaceous aerosol. *Journal of Geophysical Research*, **101**, 19411-19432.

- Lippmann M. (1995). Filters and filter holders. In Air sampling instruments for evaluation of atmospheric contaminants 8th Edition. Edited by Cohen B., Hering S.. *American Conference of Government Industrial Hygienist, Inc.* Cincinnati, OH.
- Lodge J. (1989). Methods of air sampling and analysis, 3rd Edition. *Lewis Publishers*.
- Lohmann U., Feichter J., Penner J. e Leaitch R. (2000). Indirect effect of sulfate and carbonaceous aerosols: A mechanistic treatment. *Journal of Geophysical Research*, **105**, 12,193-12,206.
- Lohmann U. e Feichter J. (2005). Global indirect aerosol effects: A review. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **5**, 715-737.
- Lunde G. e Bjørseth A. (1977). Polycyclic aromatic hydrocarbons in long-range transported aerosols. *Nature*, **268**, 518–519.
- Lutgens F. e Tarbuck E. (1998). The atmosphere – An introduction to meteorology. *Prentice Hall*, New Jersey.
- Mader B., Flagan R. e Seinfeld J. (2001). Sampling atmospheric carbonaceous aerosols using a particle trap impactor/ denuder sampler. *Environmental Science and Technology*, **35**, 4857-4867.
- Mader B., Schauer J., Seinfeld J., Flagan R., Yu J., Yang H., Lim H., Turpin B., Deminter J., Heidemann G., Bae M., Quinn P., Bates T., Eatough D., Huebert B., Bertram T. e Howell S. (2003). Sampling methods used for the collection of particle-phase organic and elemental carbon during ACE-Asia. *Atmospheric Environment*, **37**, 1435-1449.
- Mandalakis M., Tsapakis M., Tsoga A. e Stephanou E. (2002). Gas–particle concentrations and distribution of aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and PCDD/Fs in the atmosphere of Athens (Greece). *Atmospheric Environment*, **36**, 4023–4035.
- Manoli E., Kouras A. e Samara C. (2004). Profile analysis of ambient and source emitted particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons from three sites in northern Greece. *Chemosphere*, **56**, 867–878.
- Marple V., Rubow K. e Olson B. (1993). Inertial, gravitational, centrifugal, and thermal collection techniques. In Aerosol measurement: Principles techniques and applications. Edited by Willeke K. and Baron P.. *Van Nostrand Reinhold*, 206-232, New York.

- Marty J.-C. e Saliot A. (1982). Aerosols in equatorial Atlantic air: *n*-Alkanes as a function of particle size. *Nature*, **298**, 144–147.
- Matsunaga S., Mochida M. e Kawamura K. (2003). Growth of organic aerosols by biogenic semi-volatile carbonyls in the forestal atmosphere. *Atmospheric Environment*, **37**, 2045-2050.
- Matsunaga S., Wiedinmyer C., Guenther A., Orlando J., Karl T., Toohey D., Greenberg J. e Kajii Y. (2005). Isoprene oxidation products are significant atmospheric aerosol component. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussion*, **5**, 11143-11156.
- Mayol-Bracero O., Guyon P., Gram. B., Roberts G., Andreae M., Decesari S., M. Facchini, Fuzzi S. e Artaxo P. (2002). Water-soluble organic compounds in biomass burning aerosols over Amazonia 2. Apportionment of the chemical composition and importance of the polyacidic fraction. *Journal of Geophysical Research*, **107(20)**, 8091, doi: 10.1029/2001JD000522.
- Mazurek M. e Simoneit B. (1984). Characterization of biogenic and petroleum- derived organic matter in aerosols over remote, rural and urban areas. In: Identification and Analysis of Organic Pollutants in Air. Keith L. (Ed.), Ann Arbor Science, *Butterworth Publishers*, 353-370.
- Mazurek M., Simoneit B., Cass G. e Andrew Gray H. (1987). Quantitative high-resolution gas chromatography and high-resolution gas chromatography/ mass spectrometry analyses of carbonaceous fine aerosol particles. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **29**, 119-139.
- Mazurek M. e Cass G. (1989). Interpretation of high-resolution gas chromatography and high-resolution gas chromatography/ mass spectrometry data acquired from atmospheric organic aerosol samples. *Aerosol Science and Technology* **10**, 408-420.
- Mazurek M., Cass G. e Simoneit B. (1991). Biological Input to Visibility- Reducing Aerosol Particles in the Remote Arid Southwestern United States. *Environmental Science and Technology*, **25**, 684-694.
- McMaster M. e McMaster C. (1998). A practical user's guide. *Wiley VCH*.
- McMurry P. H. e Zhang X. Q. (1989). Size distributions of ambient organic and elemental carbon. *Aerosol Science Technology*, **10**, 430-437.

- Message G. (1984). Practical aspects of gas chromatography/ mass spectrometry. *John Wiley & Sons*, New York.
- Miller M.S., Friedlander S.K. e Hidy G.M. (1972). A chemical balance for Pasadena aerosol. *J. Cell. and Interface Sci.*, **39**, 165-176.
- Myhre G., Stordal F., Restad K. e Isaksen I. (1998). Estimates of the direct radiative forcing due to sulfate and soot aerosols. *Tellus-B*, **50**, 463-477.
- Na K., Sawant A., Song C. e Cocker III D. (2004). Primary and secondary carbonaceous species in the atmosphere of Western Riverside County, California. *Atmospheric Environment*, **38**, 1345–1355.
- Nolte C., Schauer J., Cass G. e Simoneit B. (1999). Highly polar organic compounds present in meat smoke. *Environmental Science and Technology*, **33**, 3313-3316.
- Nolte C., Schauer J., Cass G. e Simoneit B. (2001). Highly polar organic compounds present in wood smoke and in the ambient atmosphere. *Environmental Science and Technology*, **35**, 1912-1919.
- Nolte C., Schauer J., Cass G. e Simoneit B. (2002). Trimethylsilyl derivatives of organic compounds in source samples and in atmospheric fine particulate matter. *Environmental Science and Technology*, **36**, 4273-4281.
- Novakov T. (1982). Soot in the atmosphere. Particulate Carbon: Atmospheric Life Cycle. Edited by por: Wolff G., Klimisch R.. *Plenum Press*, 19-41, New York.
- Novakov T., Hegg D. e Hobbs P (1997). Airborne measurements of carbonaceous aerosols on the East voast of the United States. *Journal of Geophysical Research*, **102 D25**, 30023-30030.
- Nunes T. e Pio C. (1993). Carbonaceous aerosols in industrial and coastal atmospheres. *Atmospheric Environment*, **27A**, 1339–1346.
- Oda J., Nomura S., Yasuhara A. e Shibamoto T. (2001). Mobile sources of atmospheric polycyclic hydrocarbons in a roadway tunnel. *Atmospheric Environment*, **35**, 4819–4827.
- Odum J., Hoffmann T., Bowman F., Collins D., Flagan R. e Seinfeld J. (1996). Gas/ particle partitioning and secondary organic aerosol yields. *Environmental Science and Technology*, **30**, 2580-2585.

- Offenberg J. e Baker J. (2000). Aerosol size distributions of elemental and organic carbon in urban and over- water atmospheres. *Atmospheric Environment*, **34**, 1509-1517.
- Oros D. e Simoneit B. (1999). Identification of molecular tracers in organic aerosols from temperate climate vegetation subjected to biomass burning. *Aerosol Science and Technology*, **31**, 433-445.
- Oros D. e Simoneit B. (2001-a). Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning. Part 1. Temperate climate conifers. *Applied Geochemistry*, **16**, 1513-1544.
- Oros D. e Simoneit B. (2001-b). Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning. Part 2. Deciduous trees. *Applied Geochemistry*, **16**, 1545-1565.
- Pagano P., Zaiacomo T., Scarcella E., Bruni S. e Calamosca M. (1996). Mutagenic activity of total and particle-sized fractions of urban particulate matter. *Environmental Science and Technology*, **30**, 3512-3516.
- Pandis S., Paulson S., Seinfeld J. e Flagan R. (1991). Aerosol formation in the photooxidation of isoprene and β -pinene. *Atmospheric Environment*, **25A**, 997-1008.
- Pandis S., Harley R., Cass G. e Seinfeld J. (1992). Secondary organic aerosol formation and transport. *Atmospheric Environment*, **26A**, 2269-2282.
- Pankow J. (1987). Review and comparative analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmosphere. *Atmospheric Environment*, **21**, 2275-2283.
- Pankow J. (1994-a). An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere. *Atmospheric Environment*, **28**, 185-188.
- Pankow J. (1994-b). An absorption- model of the gas aerosol partitioning involved in the formation of secondary organic aerosol. *Atmospheric Environment*, **28**, 189-193.
- Parekh P., Khwaja H., Khan A., Naqvi R., Malik A., Shah S., Khan K. e Hussain G. (2001). Ambient air quality of two metropolitan cities of Pakistan and its health implications. *Atmospheric Environment*, **35**, 5971-5978.

- Park R., Jacob D., Chin M. e Martin R. (2003). Sources of carbonaceous aerosols over the United States and implications for natural visibility. *Journal of Geophysical Research*, **108**, 4355, doi:10.1029/2002/JD003190.
- Park S., Bae M., Schauer J., Ryu S., Kim Y., Cho S. e Kim S. (2005). Evaluation of the TMO and TOT methods for OC and EC measurements and their characteristics in PM_{2.5} at an urban site of Korea during ACE-Asia. *Atmospheric Environment*, **39**, 5101-5112.
- Peavy H., Rowe D. e Tchobanoglous G. (1985). Environmental engineering. *McGraw-Hill International Editions*, Singapore.
- Penner J. (1990). Cloud albedo, greenhouse effects, atmospheric chemistry and climate change. *Journal of Air and Waste Management Association*, **40**, 456-461.
- Penner J., Eddleman H. e Novakov T. (1993). Towards the development of a global inventory of black carbon emissions. *Atmospheric Environment*, **27A**, 1277-1295.
- Penner J., Chuang C. e Liousse C. (1996). The contribution of carbonaceous aerosols to climate change. In Nucleation and Atmospheric Aerosols. Eds. Kulmala M., Wagner P.. *Elsevier Science*, 759-769.
- Penner J., Chuang C. e Grant K. (1998). Climate forcing by carbonaceous and sulfate aerosols. *Climate Dynamics*, **14**, 839-851.
- Penner J., Chuang C. e Grant K. (1999). Climate change and radiative forcing by anthropogenic aerosols: A review of research during the last five years. Paper presented at La Jolla International School of Science, *The Institute for advanced Physics Studies*, La Jolla, CA, U.S.A..
- Petzold A. e Niessner R. (1995). Method comparison study on soot – Selective techniques. *Springer Verlag*.
- Piccot S., Watson J. e Jones J. (1992). A global inventory of volatile organic compound emissions from anthropogenic sources. *Journal of Geophysical Research*, **97**, 9897-9912.
- Pio C., Castro L. e Ramos M. (1994-a). Differentiated determination of organic and elemental carbon in atmospheric aerosol particles by a thermal-optical method. In *Proceedings of the Sixth European Symposium on Physico- Chemical Behaviour of*

- Atmospheric Pollutants*. Report EUR 15609/2 EN, Edited by G. Angeletti e G. Restelli, 706-711.
- Pio C., Ramos M. e Duarte A. (1994-b). Measurement of carbonates in atmospheric aerosols by acidification and analysis of CO₂ by NDIR. In *Proceedings of the Sixth European Symposium on Physico- Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants*. Report EUR 15609/2 EN, Edited by G. Angeletti e G. Restelli, 712-717.
- Pio C., Alves C. e Duarte A. (2001-a). Organic components of aerosols in a forested area of central Greece. *Atmospheric Environment*, **35**, 389-401.
- Pio C., Alves C. e Duarte A. (2001-b). Identification, abundance and origin of atmospheric organic particulate matter in Portuguese rural area. *Atmospheric Environment*, **35**, 1365-1375.
- Pope C. (1989). Respiratory disease associated with community air pollution and steel mill, Utah Valley. *American Journal of Public Health*, **89**(5), 623-628.
- Pope C. (1998). Epidemiology investigations of the health effects of particulate air pollution: strengths and limitations. *Applied Occupational and Environmental Hygiene*, **13**(6), 356-363.
- Pöschl U. (2005). Atmospheric aerosols: composition, transformation, climate and health effects. *Angewandte Chemie International Edition*, **44**, 7520-7540.
- Prevedouros K., Brorström- Lundén E., Halsall C., Jones K., Lee R. e Sweetman A. (2004-a). Seasonal and long-term trends in atmospheric PAH concentrations: Evidence and implications. *Environmental Pollution*, **128**, 17-27.
- Prevedouros K., Jones K. e Sweetman A. (2004-b). Modelling the atmospheric fate and seasonality of polycyclic aromatic hydrocarbons in the UK. *Chemosphere*, **56**, 195–208.
- Preining O. (1992). Global warming: Greenhouse gases versus aerosols. *Science of the Total Environment*, **126**, 199-204.
- Putaud J.-P., Raes F., Van Dingenen R., Brüggemann E., Facchini M.-C., Decesari S., Fuzzi S., Gehrig R., Hüglin C., Laj P., Lorbeer G., Maenhaut W., Mihalopoulos N., Müller K., Querol X., Rodriguez S., Schneider J., Spindler G., ten Brink H., Tørseth K. e Wiedensohler A. (2002). A European Aerosol Phenomenology.

- Physical and Chemical Characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. EUR 20411 EN.
- Puxbaum H. e Tenze-Kunit M. (2003). Size distribution and seasonal variation of atmospheric cellulose. *Atmospheric Environment*, **37**, 3693-3699.
- Querol X., Alastuey A., Viana M., Rodriguez S., Artiñano B., Salvador P., Garcia dos Santos S., Fernandez Patier C., Ruiz C., Rosa J., Sanchez de la Campa A., Menendez M. e Gil J. (2004). Speciation and origin of PM₁₀ and PM_{2.5} in Spain. *Journal of Aerosol Science*, **35**, 1151-1172.
- Raes F., Dingenen R.V., Vignati E., Wilson J., Putaud J.-P., Seinfeld J.H. e Adams P. (2000). Formation and cycling of aerosols in the global troposphere. *Atmospheric Environment*, **34**, 4215–4240.
- Ramdahl T. (1983). Retene – a molecular marker of wood combustion in ambient air. *Nature*, **306**, 580-582.
- Rau J. e Khalil M. (1993). Anthropogenic contribution to the carbonaceous content of aerosols over the Pacific Ocean. *Atmospheric Environment*, **27A**, 1297-1307.
- Reddy M. e Boucher O. (2004). A study of the global cycle of carbonaceous aerosols in the LMDZT general circulation model. *Journal of Geophysical Research*, **109**, D14202, doi: 10.1029/2003JD004048.
- Ricard V., Jaffrezo J.-L., Kerminen V., Hillamo R., Sillanpaa M., Ruellan R., Liousse C. e Cachier H. (2002). Two year of continuous aerosol measurements in northern Finland. *Journal of Geophysical Research*, **107**, doi:10.1029/2001/JD000952.
- Rice J. (2004). Comparison of integrated filter and automated carbon aerosol measurements at Research Triangle Park, North Carolina. *Aerosol Science and Technology*, **38**, 23-36.
- Riga-Karandinos A.-N. e Saitanis C. (2005). Comparative assessment of ambient air quality in two typical Mediterranean coastal cities in Greece. *Chemosphere*, **59**, 1125-1136.
- Rodrigues A.F. (2001). Aerossóis atmosféricos com efeitos no clima. Níveis e processos de transformação no centro do Atlântico norte (Região Açores). Tese de Doutorado. *Universidade dos Açores*, Departamento de Ciências Agrárias.

- Rogge W., Hildemann L., Mazurek M., Cass G. e Simoneit B. (1991). Sources of fine organic aerosol. 1. Charbroilers and meat cooking operations. *Environmental Science and Technology*, **25**, 1112-1125.
- Rogge W., Mazurek M., Hildemann L., Cass G. e Simoneit B. (1993-a). Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: Identification, abundance and seasonal variation. *Atmospheric Environment*, **27A**, 1309-1330.
- Rogge W., Hildemann L., Mazurek M., Cass G. e Simoneit B., (1993-b). Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst- equipped automobiles and heavy- duty diesel trucks. *Environmental Science and Technology*, **27**, 636-651.
- Rogge W., Hildemann L., Mazurek M., Cass G. e Simoneit B. (1993-c). Sources of fine organic aerosol. 3. Road dust, tire debris, and organometallic brake lining dust: Road as sources and sinks. *Environmental Science and Technology*, **27**, 9, 1892-1904.
- Rogge W., Hildemann L., Mazurek M., Cass G. e Simoneit B. (1993-d). Sources of fine organic aerosol. 4. Particulate abrasion products from leaf surfaces of urban plants. *Environmental Science and Technology*, **27**, 2700-2711.
- Rogge W., Hildemann L., Mazurek M., Cass G. e Simoneit B. (1997-a). Sources of fine organic aerosol. 8. Boilers burning No.2 distillate fuel oil. *Environmental Science and Technology*, **31**, 2731-2737.
- Rogge W., Hildemann L., Mazurek M., Cass G. e Simoneit B. (1997-b). Sources of fine organic aerosol. 7. Hot asphalt roofing tar pot fumes. *Environmental Science and Technology*, **31**, 2726-2730.
- Rogge W., Hildemann L., Mazurek M., Cass G. e Simoneit B. (1998). Sources of fine organic aerosol. 9. Pine, oak, and synthetic log combustion in residential fireplaces. *Environmental Science and Technology*, **32**, 13-22.
- Rogge W., Medeiros P. e Simoneit B. (2006). Organic marker compounds for surface soil and fugitive dust from open lot dairies and cattle feedlots. *Atmospheric Environment*, **40**, 27-49.
- Russel L. (2003). Aerosol organic mass to organic carbon ratio measurements. *Environmental Science and Technology*, **37**, 2982-2987.

- Russel M., Allen D., Collins D. e Fraser M. (2004). Daily, seasonal and spatial trends in PM_{2.5} mass and composition in southeast Texas. *Aerosol Science and Technology*, **38**, 14-26.
- Santos C., Azevedo D. e Neto F. (2002). Selected organic compounds from biomass burning found in the atmospheric particulate matter over sugarcane plantation areas. *Atmospheric Environment*, **36**, 3009-3019.
- Saxena P. e Hildemann L. (1996). Water-soluble organics in atmospheric particles: A critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds. *Journal of Atmospheric Chemistry*, **24**, 57-109.
- Schauer J., Rogge W., Hildemann L., Mazurek M., Cass G. e Simoneit B. (1996). Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers. *Atmospheric Environment*, **30**, 3837-3855.
- Schauer J., Kleeman M., Cass G. e Simoneit B. (1999-a). Measurement of emissions from air pollution sources. 2. C₁ through C₃₀ organic compounds from medium duty diesel trucks. *Environmental Science and Technology*, **33**, 1578-1587.
- Schauer J., Kleeman M., Cass G. e Simoneit B. (1999-b). Measurement of emissions from air pollution sources.1. C₁ through C₂₉ organic compounds from meat charbroiling. *Environmental Science and Technology*, **33**, 1566-1577.
- Schauer J. e Cass G. (2000). Source apportionment of wintertime gas-phase and particle-phase air pollutants using organic compounds as tracers. *Environmental Science and Technology*, **34**, 1821-1832.
- Schauer J., Kleeman M., Cass G. e Simoneit B. (2001). Measurement of emissions from air pollution sources. 3. C₁–C₂₇ organic compounds from fireplace combustion of wood. *Environmental Science and Technology*, **35**, 1716-1728.
- Schauer J., Kleeman M., Cass G. e Simoneit B. (2002-a). Measurement of emissions from air pollution sources. 5. C₁–C₃₂ organic compounds from gasoline- powered motor vehicles. *Environmental Science and Technology*, **36**, 1169-1180.
- Schauer J., Kleeman M., Cass G. e Simoneit B. (2002-b). Measurement of emissions from air pollution sources. 4. C₁–C₂₇ organic compounds from cooking with seed oils. *Environmental Science and Technology*, **36**, 567-575.
- Schmauss A. (1920). The chemistry of fog, cloud and rain. *Umschau*, **24**, 61-63.

- Schmid H., Laskus L., Abraham H., Baltensperger U., Lavanchy V., Bizjak M., Burba P., Cachier H., Crow D., Chow J., Gnauk T., Even A., ten Brink H., Giesen K.-P., Hittenberger R., Hueglin C., Maenhaut W., Pio C., Carvalho A., Putaud J.-P., Toom- Sauntry D. e Puxbaum H. (2001). Results of the “carbon conference” international aerosol carbon round robin test stage I. *Atmospheric Environment*, **35**, 2111-2121.
- Scholes M. e Andreae M. (2000). Biogenic and pyrogenic emissions from Africa and their impact on the global atmosphere. *Ambio*, **29**, 23-29.
- Schwartz J. e Dockery D. (1992). Particulate air pollution and daily mortality in Steubenville, Ohio. *American Journal of Epidemiology*, **135** (1), 12-19.
- Schwartz S. (2004). Uncertainty requirements in radiative forcing of climate change. *Journal of Air and Waste Management Association*, **54**, 1351-1359.
- Seinfeld J. (1986). Atmospheric chemistry and physics of air pollution. *Wiley-Interscience*, New York.
- Seinfeld J. e Pandis S. (1998). Atmospheric chemistry and physics. *John Wiley & Sons, Inc.*, New York.
- Seinfeld J. e Pankow J. (2003). Organic atmospheric particulate material. *Annual Review of Physical Chemistry*, **54**, 121-140.
- Shafizadeh (1984). The chemistry of pyrolysis and combustion. In: Rowell R. (Ed.), Chemistry of Solid Wood, Adv. Chem Series 207, *American Chemical Society*, Washington DC, 489-529.
- Shah J., Johnson R., Heyerdahl E. e Huntzicker J. (1986). Carbonaceous aerosols at urban and rural sites in the United States. *Journal of Air Pollution Control Assessment*, **36**, 254-257.
- Sheesley R., Schauer J., Chowdhury Z., Cass G. e Simoneit B. (2003). Characterization of organic aerosols from combustion of biomass indigenous to South Asia. *Journal of Geophysical Research-Atmosphere*, **108**, AAC 8-1-8-15.
- Sicre M.A., Marty J.C., Saliot A., Aparício X., Grimalt J. e Albaiges J. (1987). Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean sea: Occurrence and origin. *Atmospheric Environment*, **21**, 2247-2259.

- Sicre M.A. e Peltzer E. (2004). Lipid geochemistry of remote aerosols from the southwestern Pacific Ocean sector. *Atmospheric Environment*, **38**, 1615–1624.
- Sierra Instruments. Series 230 high volume cascade impactors manual.
- Silverstein R., Bassler G. e Morrill T. (1994). Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 5ª Edição. *Editora Guanabara Koogan*.
- Simoneit B. (1984). Organic matter of the troposphere–III. Characterization and sources of petroleum and pyrogenic residues in aerosols over the Western United States. *Atmospheric Environment*, **18**, 51-67.
- Simoneit B. (1986). Characterization of organic constituents in aerosols in relation to their origin and transport: A review. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **23**, 207-237.
- Simoneit B. (1989). Organic matter of troposphere-V: Application of molecular marker analysis to biogenic emissions into the troposphere for source reconciliations. *Journal of Atmospheric Chemistry*, **8**, 251-275
- Simoneit B. (1997). Compound-specific carbon isotope analyses of individual long-chain alkanes and alkanoic acids in Harmattan aerosols. *Atmospheric Environment*, **31**, 2225–2233.
- Simoneit B. (1998). Biomarker PAHs in the environment. The Handbook of Environmental Chemistry, Vol. 3, Part I, PAHs and Related Compounds, Nielsen A., (ed.), *Springer- Verlag*, Berlin, Heidelberg, Chap. 5, 176-221.
- Simoneit B. (1999). A review of biomarker compounds as source indicators and tracers for air pollution. *Environmental Science Pollution Research*, **6**, 159-169.
- Simoneit B. (2002). Biomass burning - a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Applied Geochemistry*, **17**, 129-162.
- Simoneit B. (2005). A review of current applications of mass spectrometry for biomarker/ molecular tracer elucidations. *Mass Spectrometry Reviews*, **24**, 719–765.
- Simoneit B. e Eglinton G. (1977). Organic matter of eolian dusts and its input to marine sediments, *Advances in Organic Geochemistry*, Campos R., Goni J. (Ed.), ENADISMA, Madrid, 415-430.

- Simoneit B. e Mazurek M. (1982). Organic matter of the troposphere–II. Natural background of biogenic lipid matter in aerosols over the rural Western United States. *Atmospheric Environment*, **16**, 2139–2159.
- Simoneit B., Cox R. e Standley L. (1988). Organic matter of the troposphere–IV. Lipids in Harmattan aerosols of Nigeria. *Atmospheric Environment*, **22**, 983–1004.
- Simoneit B. e Mazurek M. (1989). Organic tracers in ambient aerosols and rain. *Aerosol Science Technology*, **10**, 267–291.
- Simoneit B., Cardoso J. e Robinson N. (1990). An assessment of the origin and composition of higher molecular weight organic matter in aerosols over Amazonia. *Chemosphere*, **21**, 1285–1301.
- Simoneit B., Sheng G., Chen X., Fu J., Zhang J. e Xu Y. (1991). Molecular marker study of extractable organic matter in aerosols from urban areas of China. *Atmospheric Environment*, **25A**, 2111–2129.
- Simoneit B., Rogge W., Mazurek M., Standley L., Hildemann L. e Cass G. (1993). Lignin pyrolysis products, lignans, and resin acids as specific tracers of plant classes in emissions from biomass combustion. *Environmental Science and Technology*, **27**, 2533–2541.
- Simoneit B., Schauer J., Nolte C., Oros D., Elias V., Fraser M., Rogge W. e Cass G. (1999). Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles. *Atmospheric Environment*, **33**, 173–182.
- Simoneit B., Rogge W., Lang Q. e Jaffé R. (2000). Molecular characterization of smoke from campfire burning of pine wood (*Pinus elliottii*). *Chemosphere: Global Science*, **2**, 107–122.
- Simoneit B. e Elias V. (2000). Organic tracers from biomass burning in atmospheric particulate matter over the ocean. *Marine Chemistry*, **69**, 301–312.
- Simoneit B. e Elias V. (2001). Detecting organic tracers from biomass burning in the atmosphere. *Marine Pollution Bulletin*, **42**, 805–810.
- Simoneit B., Rushdi A., Bin Abas M. e Didyk B. (2003). Alkyl amides and nitriles as novel tracers for biomass burning. *Environmental Science and Technology*, **37**, 16–21.

- Simoneit B., Kobayashi M., Mochida M., Kawamura K., Lee M., Lim H.-J., Turpin B. e Komazaki Y. (2004). Composition and major sources of organic compounds of aerosol particulate matter sampled during the ACE- Asia campaign. *Journal of Geophysical Research*, **109**, D19S10, doi:10.1029/2004JD004598.
- Smith D. e Harrison R. (1996). Concentrations, trends and vehicle source profile of polynuclear aromatic hydrocarbons in the U.K. atmosphere. *Atmospheric Environment*, **30**, 2513–2525.
- Standley L. e Simoneit B. (1987). Characterization of extractable plant wax, resin, and thermally matured components in smoke particles from prescribed burns. *Environmental Science and Technology*, **21**, 163-169.
- Standley L. e Simoneit B. (1990). Preliminary correlation of organic molecular tracers in residential wood smoke with the source of fuel. *Atmospheric Environment*, **24B**, 67-73.
- Standley L. e Simoneit B. (1994). Resin diterpenoids as tracers for biomass combustion aerosols. *Journal of Atmospheric Chemistry*, **18**, 1-15.
- Stephanou E. e Stratigakis N. (1993). Determination of anthropogenic and biogenic organic compounds on airborne particles: Flash chromatographic fractionation and capillary gas chromatographic analysis. *Journal of Chromatography A*, **644**, 141-151.
- Storey J., Luo W., Isabelle L. e Pankow J. (1995). Gas/solid partitioning of semi-volatile organic compounds to model atmospheric solid surfaces as a function of relative humidity, 1, clean quartz. *Environmental Science and Technology*, **29**, 2420-2428.
- Strader R., Lurmann F. e Spyros P. (1999). Evaluation of secondary organic aerosol formation in winter. *Atmospheric Environment*, **33**, 4849-4863.
- Temesi D., Molnár A., Mészáros E. e Feczkó T. (2003). Seasonal and diurnal variation in the size distribution of fine carbonaceous particles over rural Hungary. *Atmospheric Environment*, **37**, 139-146.
- Thomsen V., Schatzlein D. e Mercurio D. (2003). Limits of detection in spectroscopy. *Spectroscopy*, **18**, 112-114.

- Tolocka M., Solomon P., Mitchell W., Norris G., Gemmill D., Wiener R., Vanderpool R., Homolya J. e Rice J. (2001). East versus west in the US: chemical characteristics of PM_{2.5} during the winter of 1999. *Aerosol Science and Technology*, **34**, 88-96.
- Trainer M., Williams E., Parrish D., Buhr M., Allwine E., Westberg H., Fehsenfeld F. e Liu S. (1987). Model and observations of the impact of the natural hydrocarbons on rural ozone. *Nature*, **329**, 705-707.
- Tsai J.-H., Peng B.-H., Lin S.-T. e Lee D.-Z. (1995). Effects of open-air burning of metal scrap on ambient polycyclic hydrocarbon concentrations. *Science of Total Environment*, **164**, 9-17.
- Tsigaridis K. e Kanakidou M. (2003). Global modelling of secondary organic aerosol in the troposphere: A sensitive analysis. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussion*, **3**, 2879-2929.
- Turpin B., Cary R. e Huntzicker J. (1990). An in-situ time resolved analyser for aerosol organic and elemental carbon. *Aerosol Science and Technology*, **12**, 161-171.
- Turpin B. e Huntzicker J. (1991). Secondary formation of organic aerosol in the Los Angeles basin: A descriptive analysis of organic and elemental carbon concentrations. *Atmospheric Environment*, **25A**, 207-215.
- Turpin B., Huntzicker J. e Hering S. (1994). Investigation of organic aerosol sampling artifacts in the Los Angeles Basin. *Atmospheric Environment*, **28**, 3061-3071.
- Turpin B. e Huntzicker J. (1995). Identification of secondary organic aerosol episodes and quantification of primary and secondary organic aerosol concentration during SCAQS. *Atmospheric Environment*, **29**, 3527-3544.
- Turpin B. e Lim H.-J. (2001). Species contributions to PM_{2.5} mass concentrations: Revisiting common assumptions for estimating organic mass. *Aerosol Science and Technology*, **35**, 602-610.
- Varga B., Kiss G., Ganszky I., Gelencsér A. e Krivácsy Z. (2001). Isolation of water-soluble organic matter from atmospheric aerosol. *Talanta*, **55**, 561-572.
- Viidanoja J., Sillanpää M., Laakia J., Kerminen V.-M., Hillamo R., Aarnio P. e Koskentalo T. (2002). Organic and black carbon in PM_{2.5} and PM₁₀: 1 year of data from an urban site in Helsinki, Finland. *Atmospheric Environment*, **36**, 3183-3193.

- Wagenbach D., Görlach U., Moser K. e Münnich K. (1988). Coastal Antarctic aerosol: The seasonal pattern of its chemical composition and radionuclide content. *Tellus*, **B40**, 426-436.
- Webb T. e Kruger J. (1970). Carbonates. In Differential thermal analysis, Edited by Mackenzie R., *Academic Press*, 303-341.
- Westerholm R., Stenberg U. e Alsberg T. (1988). Some aspects of the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (HAP) between particles and gas phase from diluted gasoline exhausts generated with the use of dilution tunnel and its validity for measurement in ambient air. *Atmospheric Environment*, **22**, 1005–1010.
- Wilson R. e Spengler J.D. (1996). Particles in our Air: Concentrations and Health Effects. *Harvard University Press*, Cambridge, MA.
- Whitby K. (1973). On the multimodal nature of atmospheric size distribution. In: 111th International conference on nucleation. Leningrad, URSS.
- Withey J. (1989). A critical review of the health effects of atmospheric particulates. *Toxicology and Industrial Health*, **5**, 519-54.
- Witschger O. (2000). Intrusive measurement techniques. In: Theoretical and experimental modelling of particulate flow. *Von Karman Institute for Fluid Dynamics*, Brussels.
- Wolff G., Countess R., Groblicki P., Cadle S. e Countess R. (1982). Particulate carbon at various locations in the United States. In: Particulate carbon: Atmospheric life cycle. Edited by Wolff T. e Klimisch L., 297-314, *Plenum Press*, New York.
- Wyzga R. (2002). Air Pollution and Heath: Are Particulates the Answer? Proceedings of NETL Conference “PM_{2.5} and Electrical Power Generation: Recent Findings and Implications”, Pittsburgh, PA, April 9-10.
- Yamasaki H., Kuwata K. e Miyamoto H. (1982). Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science and Technology*, **16**, 189-194.
- Yang H.H., Lee W.J., Chen S.J. e Lai S.O. (1998). PAH emission from various industrial stacks. *Journal of Hazardous Materials*, **60**, 159-174.
- Yang F., He K., Ye B., Chen X., Cha L., Cadle S., Chan T. e Mulawa P. (2005). One-year record of organic and elemental carbon in fine particles in downtown Beijing and Shanghai. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, **5**, 217-241.

- Yassaa N., Meklati B., Cecinato A. e Marino F. (2001). Particulate n- alkanes, n-alkanoic acids and polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Algiers City area. *Atmospheric Environment*, **35**, 1843-1851.
- Young L.-H. e Wang C.-S. (2002). Characterization of n-alkanes in PM_{2.5} of the Taipei aerosol. *Atmospheric Environment*, **36**, 477-482.
- Yunker M., Macdonald R., Vingarzan R., Mitchell H., Goyette D. e Sylvestre S. (2002). PAH in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*, **33**, 489-515.
- Zappoli S., Andracchio A., Fuzzi S., Facchini M., Gelencsér A., Kiss G., Krivácsy Z., Molnár A., Mészáros E., Hansson H., Rosman K. e Zebühr Y. (1999). Inorganic, organic and macromolecular components of fine aerosol in different areas of Europe in relation to their water solubility. *Atmospheric Environment*, **33**, 2733-2743.
- Zheng M., Wan T., Fang M. e Wang F. (1997). Characterization of non-volatile organic compounds in the aerosols of Hong-Kong, identification, abundance and origin. *Atmospheric Environment*, **31**, 227-237.
- Zheng M., Cass G., Schauer J. e Edgerton E. (2002). Source apportionment of PM_{2.5} in the Southeastern United States using solvent-extractable compounds as tracers. *Environmental Science and Technology*, **36**, 2361-2371.

Apêndice II-1

Tabela II.A. Considerações sobre os sistemas de amostragem de partículas utilizados no âmbito do projecto “CARBOSOL”.

Local	Altura de Amostragem relativamente ao solo (m)	Caudal (m³.min⁻¹)	Dimensão das Partículas Amostradas (µm)	Tipo de Filtro de Quartzo
<i>AZO</i>	2,5	1,13	PM _{2,5} ; PM _{2,5} a 10	Rectangular (20,3 x 25,4 cm)
<i>AVE</i>	2,5	1,13	PM _{2,5} ; PM _{2,5} a 10	Rectangular (20,3 x 25,4 cm)
<i>PDD</i>	6,0	1,13	PM ₁₀	Circular (ø 15 cm)
<i>SIL</i>	4,0	0,90	PM ₁₀	Circular (ø 15 cm)
<i>SOB</i>	1,5	0,50	PM _{2,5}	Circular (ø 15 cm)
<i>KPZ</i>	7,0	0,57	PM ₂	Rectangular (20,3 x 25,4 cm)

Tabela II.B. Número de amostragens semanais de material particulado efectuadas nos diferentes locais.

Local	Número de Amostragens Efectuadas	
<i>AZO</i>	Total	76
	2004	22
	2003	37
	2002	17
	Verão	42
	Inverno	34
<i>AVE</i>	Total	103
	2004	24
	2003	52
	2002	27
	Verão	50
	Inverno	53
<i>PDD</i>	Total	87
	2004	32
	2003	42
	2002	13
	Verão	39
	Inverno	48
<i>SIL</i>	Total	104
	2004	39
	2003	52
	2002	12
	Verão	53
	Inverno	51
<i>SOB</i>	Total	96
	2004	36
	2003	49
	2002	11
	Verão	45
	Inverno	51
<i>HU</i>	Total	77
	2004	20
	2003	43
	2002	14
	Verão	38
	Inverno	39
	TOTAL	543

Tabela II.C. Número de amostragens semanais de material particulado efectuadas em paralelo em AVE.

Método Utilizado	Número de Amostragens Efectuadas	
<i>Amostrador de elevado caudal com impactor em cascata (5 pratos de impacção)</i>	Total	6
	2003	4
	2002	2
	Verão	4
	Inverno	2
<i>Amostrador de elevado caudal com separação entre partículas finas e partículas grosseiras</i>	Total	38
	2003	14
	2002	24
	Verão	20
	Inverno	18
TOTAL		44

Apêndice II-2

Tabela II.D. Procedimento utilizado para a preparação do material.

Composto ou Material	Preparação
<p>Solução Cromo-Sulfúrica</p> <p>• $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ (concentrado)</p>	<p>• Dissolver 5 a 6 grama de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) em 100 mL de água destilada e adicionar cuidadosamente 100 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado;</p> <p>IMPORTANTE:</p> <p>• Pode ser utilizada várias vezes e tem que ser reposta quando a cor muda de castanha para verde;</p> <p>• É necessário ter muito cuidado com o seu manuseamento, uma vez que é muito corrosiva, podendo destruir o vestuário e causar queimaduras de pele (utilizar luvas);</p> <p>• Se entrar em contacto com a pele, lavar imediatamente com água em abundância e depois com uma solução de carbonato de sódio.</p>
Pipetas de Pasteur (vidro)	<p>• Colocar num copo alto, adicionar solução cromo-sulfúrica e deixar na “hotte” por uma noite;</p> <p>• Retirar a solução para o frasco de origem, lavar com água bi-distilada e com água ultra-pura;</p> <p>• Colocar durante 4 horas a 300°C na estufa.</p>
Pompets para Pipetas de Pasteur (borracha)	Colocar durante 24 horas a 30°C na estufa.
Material de Vidro (não sujeito a 500 °C)	<p>Balões Volumétricos, Caixas de Petri, Frascos de Solventes, Condensadores</p> <p>• Colocar em contacto com a solução cromo- sulfúrica durante uma noite;</p> <p>• Retirar da solução e lavar diversas vezes com água bi-distilada;</p> <p>• Colocar durante 1 hora a 100°C na estufa (excepção→balões volumétricos);</p> <p>• Secar os balões volumétricos à temperature ambiente;</p> <p>• Antes de utilizar deve ser passado o solvente que vai ser utilizado.</p>
Material de Vidro (sujeito a 500 °C)	<p>Balões Periformes, Colunas Cromatográficas, Funis, Balões de 500mL, “Erlenmeyers”, “Soxhlets”, Caixas de Pesagem, Copos, Provetas Graduadas, Varetas, Adaptadores (Evaporador Rotativo, Coluna Cromatográfica)</p> <p>• Depois de utilizar, lavar com o último solvente utilizado;</p> <p>• Lavar com acetona de elevado grau de pureza;</p> <p>• Lavar com hexano;</p> <p>• Lavar com detergente e água da torneira;</p> <p>• Lavar com água bi- destilada;</p> <p>• Colocar durante 1 hora a 100°C, na estufa;</p> <p>• Embrulhar cada peça em papel de alumínio (não tratado);</p> <p>• Colocar durante 6 horas a 500°C na mufla.</p>
Frascos utilizados para armazenar extractos	• Cada unidade é cheia com acetona, e imerso num copo com este solvente;

“Vials”	<ul style="list-style-type: none"> • O copo é sujeito durante 15 minutos a banho ultra-sons; • Repetir o procedimento acima mas agora com água ultra-pura; • Retirar a água e secar os “vials” durante 1 hora a 100°C na estufa; • Embrulhar cada unidade em papel de alumínio e colocar durante 6 horas a 500°C na mufla; • Arrefecer ao ar; • Transferir para um frasco limpo.
Pinças, Espátulas e Bisturis	<ul style="list-style-type: none"> • Introduzir num tubo de ensaio cheio de metanol, cobrir com papel de alumínio pré-tratado; • Levar o tubo durante 15 minutos ao banho ultra-sons; • Repetir o procedimento com diclorometano; • Manter no tubo de ensaio e deixar secar.
Torneiras (Coluna Cromatográfica) e Tampas (Vials de Rosca)	<ul style="list-style-type: none"> • Colocar num copo cheio de metanol; • Cobrir o copo com papel de alumínio pré-tratado; • Levar o copo durante 15 minutos ao banho ultra-sons; • Repetir o procedimento com diclorometano; • Transferir para um recipiente limpo e deixar secar.
Algodão e Sílica	<p>O algodão e a sílica são purificados utilizando três extracções “<i>soxhlet</i>” consecutivas (24 h cada):</p> <ul style="list-style-type: none"> • Primeira extracção → 300 mL de uma mistura metanol + acetona (50:50); • Segunda extracção → 300 ml de diclorometano; • Terceira extracção → 300 ml de diclorometano. <p>NOTAS: Antes de introduzir o material no “<i>soxhlet</i>” é necessário efectuar uma extracção durante 4 horas para prevenir contaminação pelos “<i>cartdriges</i>” (tubos de extracção em celulose) com 300 ml de uma mistura de metanol + acetona (50:50). Deitar fora os solventes. No caso da sílica é necessário colocar um pouco de algodão no topo para evitar ressuspensão no “<i>soxhlet</i>”. Depois da última extracção transferir os “<i>cartdriges</i>” para um recipiente limpo e deixar evaporar o solvente. Transferir o algodão e a sílica para recipientes de vidro devidamente tratados e isolados.</p>
Placa de Vidro para Corte de Filtros	<p>Verter diclorometano sobre a placa e limpar com algodão previamente tratado;</p> <p>Efectuar o mesmo procedimento com acetona; Deixar secar ao ar e utilizar.</p>
Régua Metálica (Medição Área de Filtros)	<p>Embeber algodão com acetona e limpar;</p> <p>Procedimento utilizado antes e depois de utilização.</p>
Vasadores de 0,9 e 2,2 cm de Diâmetro	<ul style="list-style-type: none"> • Colocar num copo cheio de metanol; • Cobrir o copo com papel de alumínio pré-tratado; • Levar o copo durante 15 minutos ao banho ultra-sons; • Repetir o procedimento com diclorometano; • Transferir para um recipiente limpo e deixar secar.

Tabela II.E. Produtos químicos utilizados.

	Produto	Fabricante	Referência
Solventes	acetona; acetato de etilo; ácido fórmico; diclorometano; <i>n</i> -hexano; metanol; piridina; tolueno	Merck Riedel-de-Haën	-----
Produtos para adsorção/filtração	Sílica gel 230-400 mesh 60 Å; algodão	Aldrich	22719-6
Reagentes para derivatização analítica	N,O-bis(trimetil-silil)trifluoracetamida (BSTFA): trimetilclorossilano (TMCS) 99:1 Diazald 99%	Supelco	33149-U
		Aldrich	D2.800-0
Padrões Internos	<i>p</i> -Terfenil	Aldrich	T320-3
	Tetracosano D50	Aldrich	45.177-0

Tabela II.F. Padrões de hidrocarbonetos alifáticos saturados (alcanos lineares e ramificados) e insaturados (olefinas) utilizados.

CAS	Produto	Formula Molecular	Massa Molecular	Fabricante	Referência
544-76-3	Hexadecano	C ₁₆ H ₃₄	226	Fluka	55209
629-78-7	Heptadecano	C ₁₇ H ₃₆	241	Fluka	51578
593-45-3	Octadecano	C ₁₈ H ₃₈	255	Fluka	74691
629-92-5	Nonadecano	C ₁₉ H ₄₀	269	Fluka	74160
112-95-8	Eicosano	C ₂₀ H ₄₂	283	Aldrich	219274
629-97-0	Docosano	C ₂₂ H ₄₆	311	Aldrich	134457
638-67-5	Tricosano	C ₂₃ H ₄₈	325	Aldrich	263850
629-99-2	Pentacosano	C ₂₅ H ₅₂	353	Aldrich	286931
630-01-3	Hexacosano	C ₂₆ H ₅₄	367	Fluka	52183
630-02-4	Octosano	C ₂₈ H ₅₈	395	Aldrich	O504
630-04-6	Hentriacontano	C ₃₁ H ₆₄	437	Fluka	51529
544-85-4	Dotriacontano	C ₃₂ H ₆₆	451	Fluka	44253
630-05-7	Tritriacontano	C ₃₃ H ₆₈	470	Fluka	93435
14167-59-0	Tetratriacontano	C ₃₄ H ₇₀	479	Fluka	88152
1921-70-6	Pristano	C ₁₉ H ₄₀	269	Sigma	P2870
638-36-8	Fitano	C ₂₀ H ₄₂	283	Fluka	80165
13360-61-7	Pentadeceno	C ₁₅ H ₃₀	210	Fluka	76570
629-73-2	Hexadeceno	C ₁₆ H ₃₂	224	Fluka	52276
112-88-9	Octadeceno	C ₁₈ H ₃₆	253	Fluka	74738
18435-45-5	Nonadeceno	C ₁₉ H ₃₈	267	Fluka	74230

Tabela II.G. Conjunto com 16 padrões de Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (Ref^a 48755-U, Supelco, EPA 610 PAH Kit, solventes: diclorometano-metanol (1:1)).

CAS	Produto	Formula Molecular	Massa Molecular
91-20-3	Naftaleno	C ₁₀ H ₈	128
208-96-8	Acenaftileno	C ₁₂ H ₈	152
83-32-9	Acenafteno	C ₁₂ H ₁₀	154
86-73-7	9-H Fluoreno	C ₁₃ H ₁₀	166
85-01-8	Fenantreno	C ₁₄ H ₁₀	178
120-12-7	Antraceno	C ₁₄ H ₁₀	178
206-44-0	Fluoranteno	C ₁₆ H ₁₀	202
129-00-0	Pireno	C ₁₆ H ₁₀	202
56-55-3	Benzo[a]antraceno	C ₁₈ H ₁₂	228
218-01-9	Criseno	C ₁₈ H ₁₂	228
205-99-2	Benzo[b]fluoranteno	C ₂₀ H ₁₂	252
207-08-9	Benzo[k]fluoranteno	C ₂₀ H ₁₂	252
50-32-08	Benzo[a]pireno	C ₂₀ H ₁₂	252
193-39-5	Indeno[1,2,3-cd]pireno	C ₂₂ H ₁₂	276
191-24-2	Benzo[g,h,i]perileno	C ₂₂ H ₁₂	276
53-70-3	Dibenzo[a,h]antraceno	C ₂₂ H ₁₄	278

Tabela II.H. Padrões de cetonas e aldeídos lineares utilizados.

CAS	Produto	Formula Molecular	Massa Molecular	Fabricante	Referências
693-54-9	2-Decanona	C ₁₀ H ₂₀ O	156	Fluka	68228
593-08-8	2-Tridecanona	C ₁₃ H ₂₆ O	198	Aldrich	396133
18787-63-8	2-Hexadecanona	C ₁₆ H ₃₂ O	240	Aldrich	374180
7373-13-9	2-Octadecanona	C ₁₈ H ₃₆ O	269	Fluka	74733
124-25-4	Tetradecanal	C ₁₄ H ₂₈ O	212	Aldrich	-----

Tabela II.I. Padrões de álcoois alifáticos e de esteróis utilizados.

CAS	Produto	Formula Molecular	Massa Molecular	Fabricante	Referências
629-76-5	Pentadecanol	C ₁₅ H ₃₂ O	229	Fluka	76520
36653-82-4	Hexadecanol	C ₁₆ H ₃₄ Õ	242	Aldrich	W255408
112-92-5	Octadecanol	C ₁₈ H ₃₈ O	271	Aldrich	258768
661-19-8	Docasonol	C ₂₂ H ₄₆ O	327	Aldrich	169102
2004-39-9	Heptacosanol	C ₂₇ H ₅₆ O	397	Sigma	H6764
557-61-9	Octacosanol	C ₂₈ H ₅₈ O	411	Sigma	O3379
57-88-5	Colesterol	C ₂₇ H ₄₆ O	387	Sigma	C8667
83-48-7	Estigmasterol	C ₂₉ H ₄₈ O	413	Sigma	S2424
83-46-5	β-Sitosterol	C ₂₉ H ₅₀ O	415	Fluka	85451

Tabela II.J. Padrões de ácidos carboxílicos e dicarboxílicos utilizados.

CAS	Produto	Formula Molecular	Massa Molecular	Fabricante	Referências
112-05-0	Ácido Nonanóico	C ₉ H ₁₈ O ₂	158	Fluka	76342
334-48-5	Ácido Decanóico	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172	Fluka	21409
112-37-8	Ácido Undecanóico	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	186	Sigma	U5503
143-07-7	Ácido Dodecanóico	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200	Fluka	61609
638-53-9	Ácido Tridecanóico	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	214	Fluka	91988
544-63-8	Ácido Tetradecanóico	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228	Fluka	70079
1002-8402	Ácido Pentadecanóico	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	242	Fluka	91446
57-10-3	Ácido Hexadecanóico	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	Fluka	76120
506-12-7	Ácido Heptadecanóico	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	271	Fluka	51610
112-80-1	Ácido Oleico	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	283	Sigma	O1383
57-11-4	Ácido Octadecanóico	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	285	Fluka	85679
646-30-0	Ácido Nonadecanóico	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	299	Fluka	74190
506-30-9	Ácido Eicosanóico	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	313	Fluka	10930
112-85-6	Ácido Docosanóico	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	341	Fluka	11909
557-59-5	Ácido Tetracosanóico	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	369	Fluka	87110
506-48-9	Ácido Octacosanóico	C ₂₈ H ₅₆ O ₂	425	Fluka	74700
38232-01-8	Ácido Hentriacontanóico	C ₃₁ H ₆₂ O ₂	467	Sigma	H5889
124-04-9	Ácido Hexanedióico	C ₆ H ₁₀ O ₄	146	Aldrich	A26357
111-16-0	Ácido Heptanedióico	C ₇ H ₁₂ O ₄	160	Fluka	80500
505-48-6	Ácido Octanedióico	C ₈ H ₁₄ O ₄	174	Fluka	60930
123-99-9	Ácido Nonanedióico	C ₉ H ₁₆ O ₄	188	Fluka	11470
111-20-6	Ácido Decanedióico	C ₁₀ H ₁₈ O ₄	202	Aldrich	283258
505-54-4	Ácido Hexadecanedióico	C ₁₆ H ₃₀ O ₄	286	Fluka	52230

Apêndice II-3

Tabela II.L. Conjuntos de filtros referentes aos diferentes meses de amostragem, extraídos com “soxhlet” em diclorometano.

Período de Amostragem			AZO (PM _{2,5})			AVE (PM _{2,5})			PDD (PM ₁₀)			SIL (PM ₁₀)			SOB (PM _{2,5})			KPZ (PM ₂)		
Mês/Ano	Ínicio	Fim	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c
07/02	01-07-02	29-07-02	2	213	5530	4	122	3202										3	104	1286
08/02	29-07-02	26-08-02	4	438	10941	4	122	3204										2	117	1567
09/02	26-08-02	23-09-02	4	412	9571	4	122	2980				1	35	1660				3	46	647
10/02	23-09-02	21-10-02	2	242	1303	4	122	3284	4	132	7480	1	33	1263	3	110	2462			
11/02	21-10-02	18-11-02	2	230	4401	4	122	3313	4	133	7339	4	122	7160	2	75	3225	2	76	1073
12/02	18-11-02	16-12-02	2	229	5275	4	122	3158	3	96	6632	4	124	5015	3	110	2524	4	61	751
12/02-01/03	16-12-02	09-01-03	1	115	2639	4	122	2752	3	98	5950	4	125	6781	4	145	3339			
01/03	09-01-03	06-02-03	1	111	2071	4	122	3312	4	71	3633	4	137	7494	4	143	4333			
02/03	06-02-03	06-03-03	3	331	7413	4	122	3247	4	54	2927	4	144	7740	3	147	2199	3	46	483
03/03	06-03-03	03-04-03	4	417	10392	4	122	3230	4	72	3980	4	81	4391	4	145	3233	4	61	637
04/03	03-04-03	01-05-03	1	110	2778	4	538	14336	4	69	3035	4	78	4716	4	145	3051	4	91	968
05/03	01-05-03	29-05-03	4	417	9721	4	91	2406	4	67	3619	4	30	1785	4	145	2807	4	91	960
06/03	29-05-03	26-06-03	3	320	9488	4	122	3137	4	62	2477	4	30	1784	3	110	3224	4	122	1232
07/03	26-06-03	24-07-03	3	320	6628	4	122	3184	4	65	3080	4	30	1763	4	140	1549	2	76	705
08/03-a	24-07-03	07-08-03	4	438	10544	2	61	1567	1	37	1528	4	30	1479	5	175	1612	2	69	659
08/03-b	07-08-03	21-08-03				2	76	1974												
09/03	21-08-03	18-09-03	3	313	2300	4	91	2346	2	71	4249	4	67	1471	2	67	573	4	91	408
Branco 01			4	505		4	122		4	73		4	129		4	146		3	68	
Branco 02			4	489		4	122					3	60							

a- Número de Filtros extraídos; b - Área de Filtro Extraída (cm²); c – Volume Amostrado Filtros Extraídos (m³); Agosto 03-a,b – 1^ae 2^a quinzenas de Agosto.

Apêndice III-1

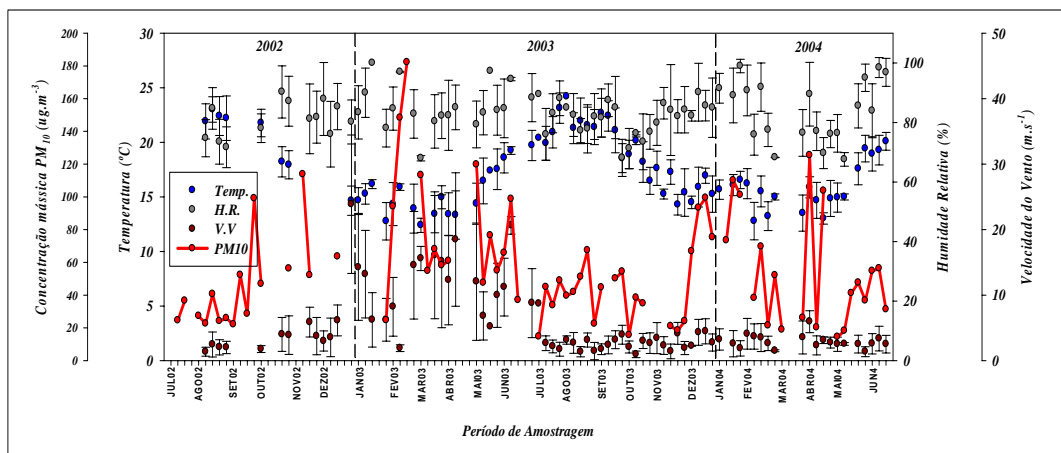


Figura III.A. Médias semanais da concentração mássica PM_{10} , temperatura, humidade relativa e velocidade do vento ao longo do período de amostragem em AZO.

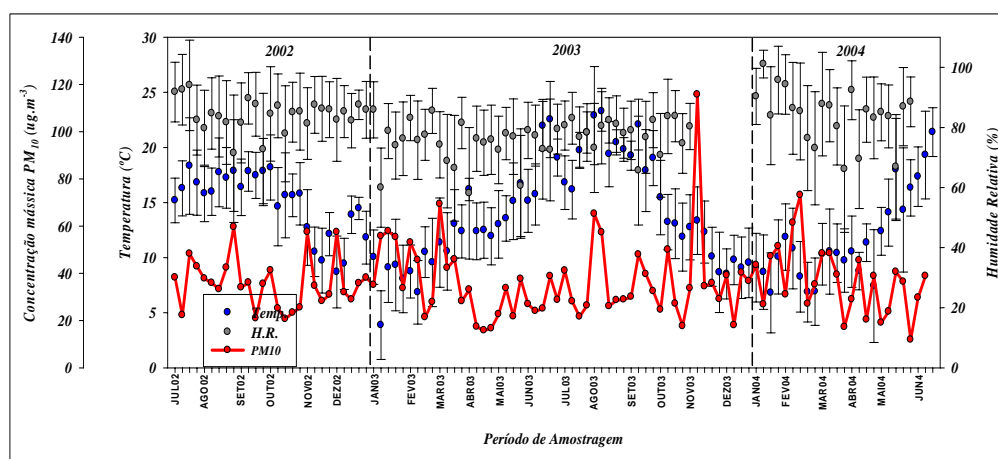


Figura III.B. Médias semanais da concentração mássica PM_{10} , temperatura e humidade relativa ao longo do período de amostragem em AVE.

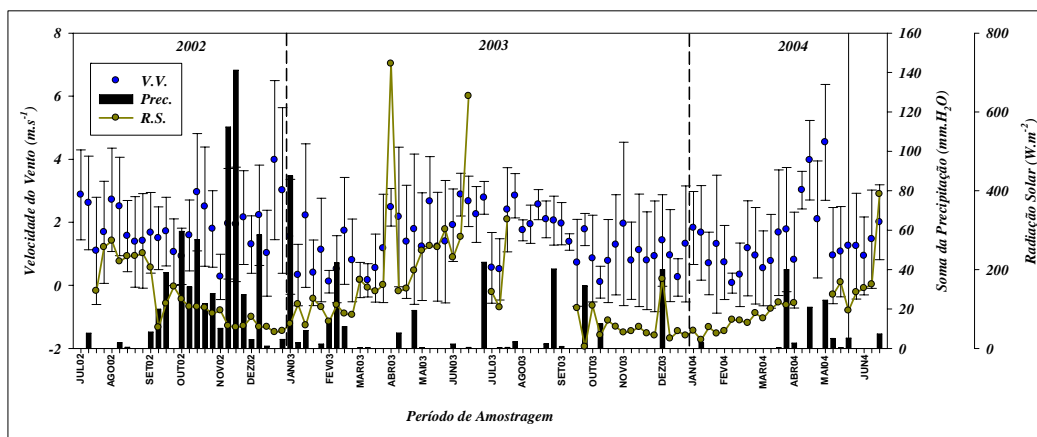


Figura III.C. Média semanal da velocidade do vento e radiação solar e soma da precipitação semanal ao longo do período de amostragem em AVE.

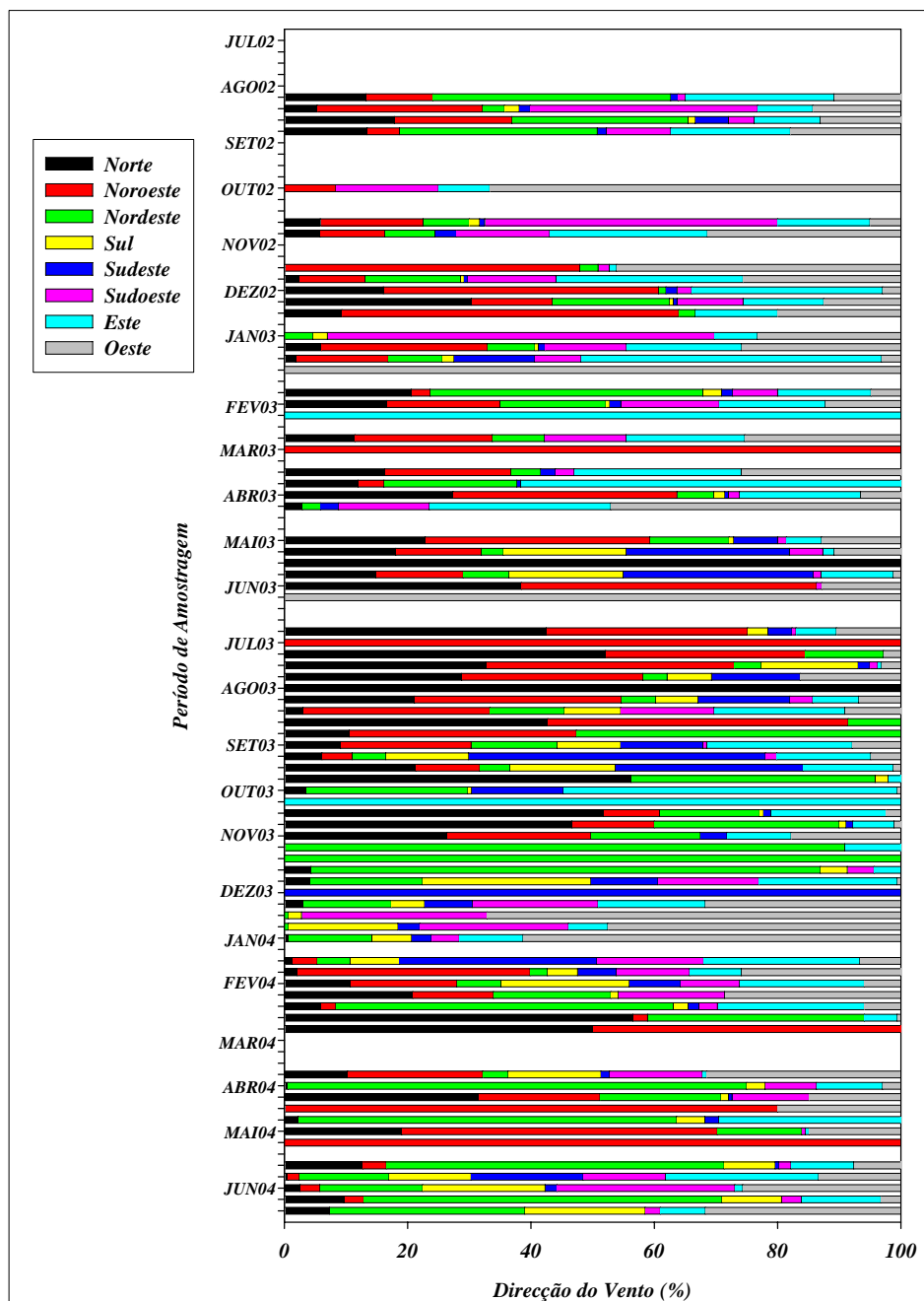


Figura III.D. Percentagem semanal da direcção do vento ao longo do período de amostragem em AZO.

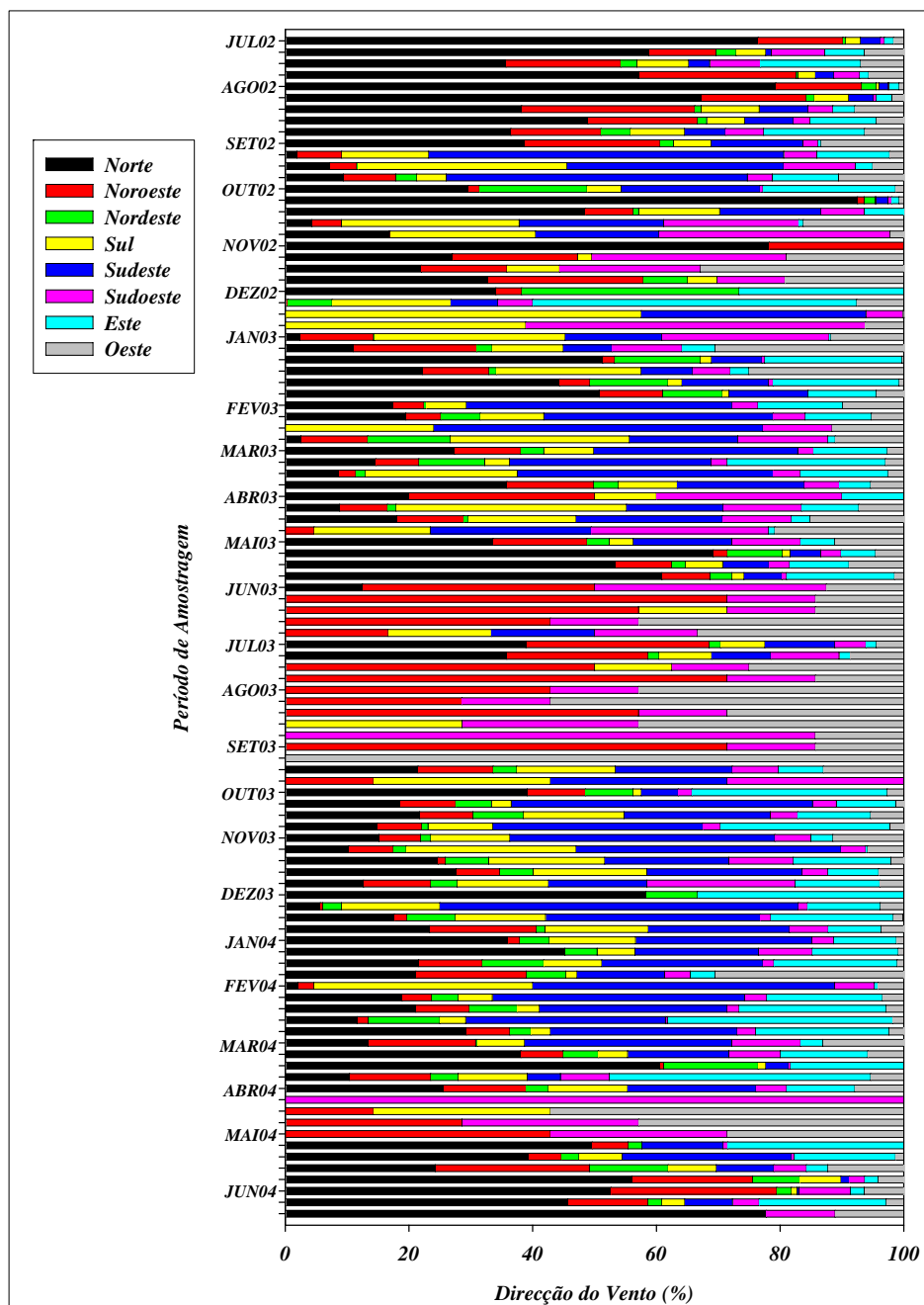


Figura III.E. Percentagem semanal da direcção do vento ao longo do período de amostragem em AVE.

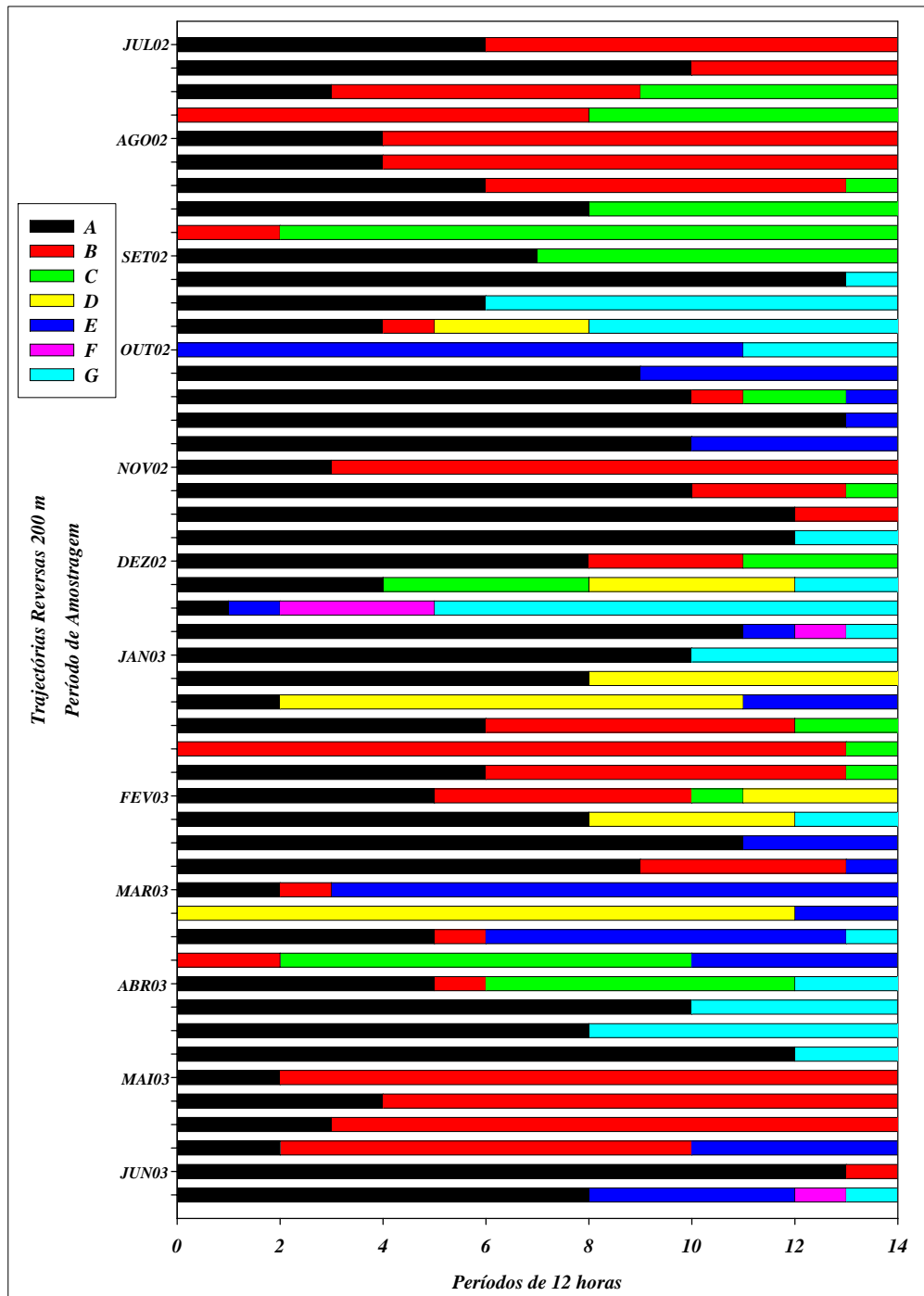


Figura III.F. Períodos de ocorrência das massas de ar dos diferentes sectores semanalmente a 200 m em AVE.

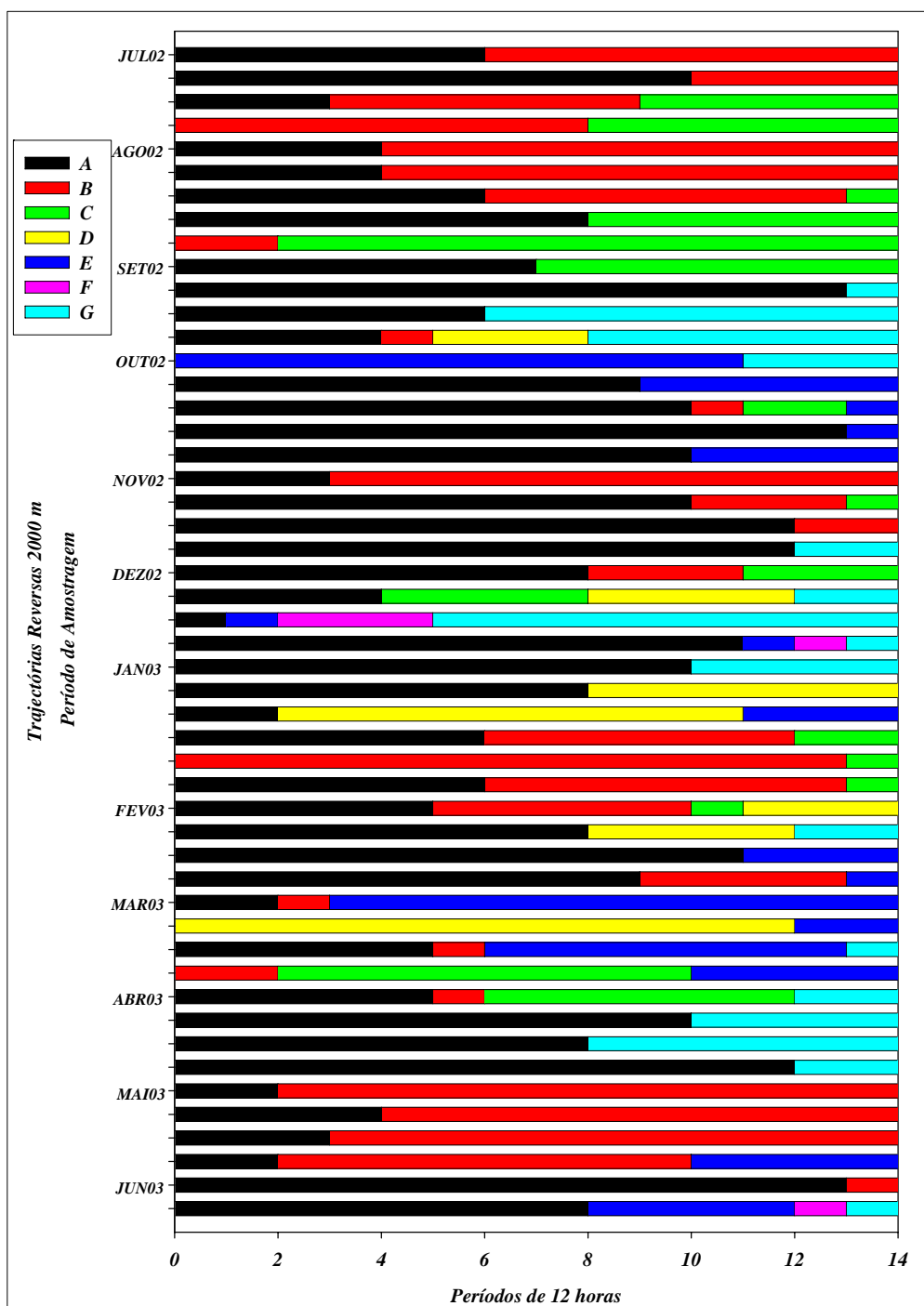


Figura III.G. Períodos de ocorrência das massas de ar dos diferentes sectores semanalmente a 2000 m em AVE.

Apêndice III-2

Tabela III.A. Concentrações mássicas de material particulado com utilização de amostrador de elevado caudal em paralelo em AVE (HVA - HVB).

($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	PM _{2,5}	PM _{2,5 - 10}	PM ₁₀	PM _{2,5} /PM ₁₀	PM _{2,5}	PM _{2,5 - 10}	PM ₁₀	PM _{2,5} /PM ₁₀
S ##	HVA	HVA	HVA	HVA	HVB	HVB	HVB	HVB
S 01	15,9	22,3	38,2	0,42	17,5	17,5	35,0	0,50
S 02	13,2	9,1	22,3	0,59	14,7	33,2	47,9	0,31
S 03	33,8	14,5	48,3	0,70	40,6	16,6	57,2	0,71
S 04	24,1	18,8	42,9	0,56	26,5	19,7	46,2	0,57
S 05	20,6	17,2	37,8	0,54	21,8	18,1	39,9	0,55
S 06	20,2	15,8	36,0	0,56	22,9	17,7	40,6	0,56
S 07	20,8	12,6	33,4	0,62	21,4	13,2	34,6	0,62
S 08	25,2	17,2	42,4	0,59	27,6	17,6	45,2	0,61
S 09	38,0	21,7	59,7	0,64	40,2	21,7	61,9	0,65
S 10	21,6	12,4	34,0	0,64	22,8	11,9	34,7	0,66
S 12	12,7	8,3	21,0	0,60	35,4	9,1	44,5	0,80
S 13	25,0	10,6	35,6	0,70	22,4	10,3	32,7	0,69
S 14	28,5	12,8	41,3	0,69	26,1	12,0	38,1	0,69
S 15	15,9	9,3	25,2	0,63	15,9	9,5	25,4	0,63
S 16	19,9	0,8	20,7	0,96	21,9	0,6	22,5	0,97
S 17	12,1	11,2	23,3	0,52	11,2	12,0	23,2	0,48
S 18	14,3	11,3	25,6	0,56	14,5	12,2	26,7	0,54
S 19	35,9	21,7	57,6	0,62	32,3	20,1	52,4	0,62
S 20	17,0	17,7	34,7	0,49	16,8	9,4	26,2	0,64
S 21	18,3	10,0	28,3	0,65	17,4	10,1	27,5	0,63
S 22	18,8	12,2	31,0	0,61	19,2	11,9	31,1	0,62
S 25	17,4	11,5	28,9	0,60	16,3	12,8	29,1	0,56
S 26	16,6	19,2	35,8	0,46	16,8	28,4	45,2	0,37
S 27	21,2	17,0	38,2	0,55	22,7	22,6	45,3	0,50
S 28	17,0	18,1	35,1	0,48	20,2	26,3	46,5	0,43
S 29	46,1	9,6	55,7	0,83	49,8	10,2	60,0	0,83
S 30	36,0	21,9	57,9	0,62	34,6	28,0	62,6	0,55
S 31	41,5	13,9	55,4	0,75	54,1	16,0	70,1	0,77
S 32	24,5	9,1	33,6	0,73	24,2	9,8	34,0	0,71
S 34	37,1	8,5	45,6	0,81	39,2	10,6	49,8	0,79
S 49	17,5	9,4	26,9	0,65	29,1	25,8	54,9	0,53
S 50	13,1	11,0	24,1	0,54	17,1	17,8	34,9	0,49
S 52	22,5	16,4	38,9	0,58	30,9	29,4	60,3	0,51
S 55	18,7	9,4	28,1	0,67	23,5	19,1	42,6	0,55
S 56	12,0	9,7	21,7	0,55	17,4	17,5	34,9	0,50
S 57	14,8	11,5	26,3	0,56	30,5	26,3	56,8	0,54

Tabela III.B. Concentrações mássicas de material particulado com utilização de impactor em cascata em AVE.

Semana de Amostragem	Dp - Gama de Tamanhos	$\Delta C/\Delta \log (Dp)$ PM
S ##	($\mu m - \mu m$)	($\mu g.m^{-3}$)
S 11	7,2-10	27,8
	3,0-7,2	24,9
	1,5-3,0	12,9
	0,95-1,5	21,9
	0,49-0,95	22,5
	<0,49	16,4
S 24	7,2-10	3,18
	3,0-7,2	5,26
	1,5-3,0	3,02
	0,95-1,5	20,6
	0,49-0,95	25,9
	<0,49	1,84
S 35	7,2-10	9,64
	3,0-7,2	10,9
	1,5-3,0	7,61
	0,95-1,5	87,8
	0,49-0,95	12,4
	<0,49	32,1
S 48	>7,2	24,8
	3,0-7,2	41,4
	1,5-3,0	18,1
	0,95-1,5	24,1
	0,49-0,95	26,1
	<0,49	64,7
S 53	>7,2	3,62
	3,0-7,2	15,3
	1,5-3,0	13,2
	0,95-1,5	11,7
	0,49-0,95	6,11
	<0,49	3,62
S 58	>7,2	19,9
	3,0-7,2	53,4
	1,5-3,0	28,1
	0,95-1,5	35,6
	0,49-0,95	45,8
	<0,49	33,3

Apêndice III-3

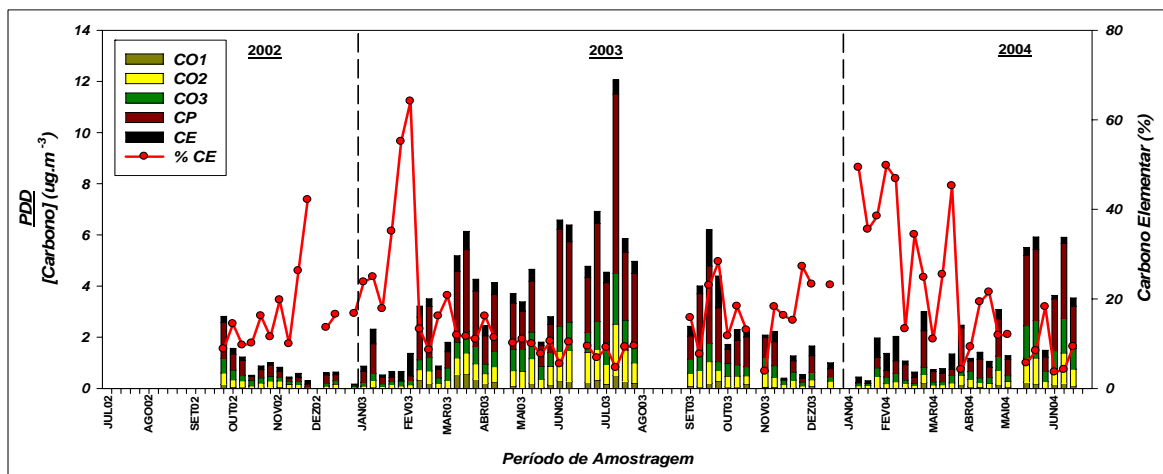


Figura III.H. Concentração média semanal de carbono orgânico e elementar em PDD ao longo do período de amostragem.

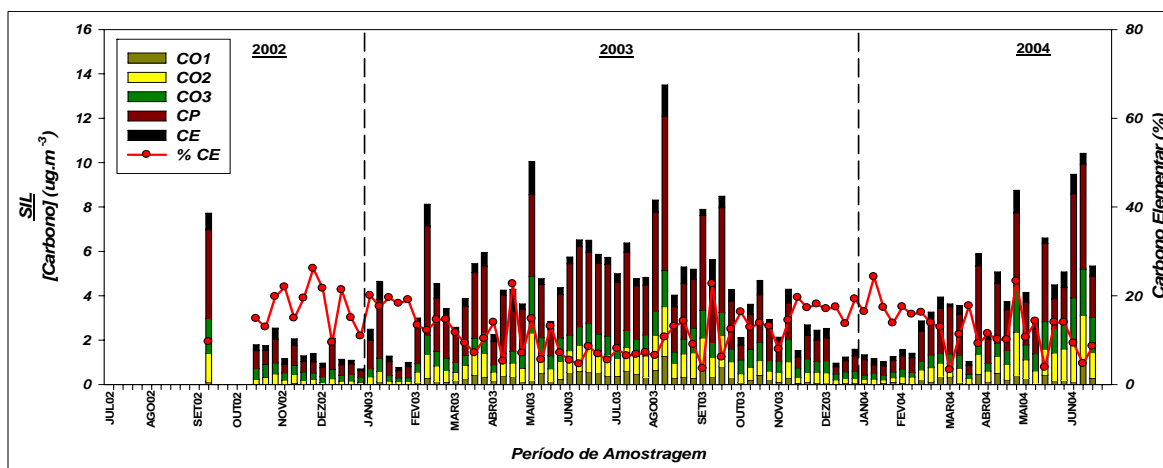


Figura III.I. Concentração média semanal de carbono orgânico e elementar em SIL ao longo do período de amostragem.

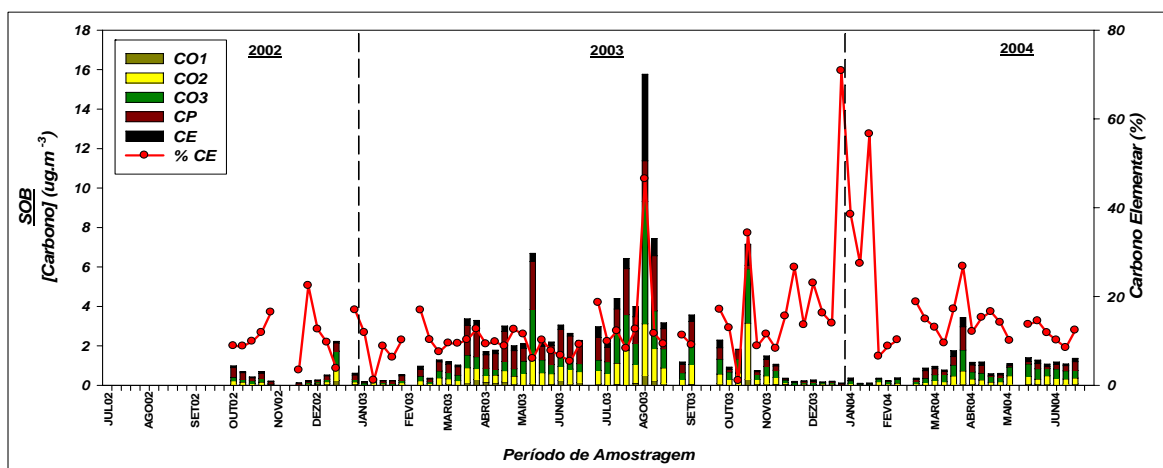


Figura III.J. Concentração média semanal de carbono orgânico e elementar em SOB ao longo do período de amostragem.

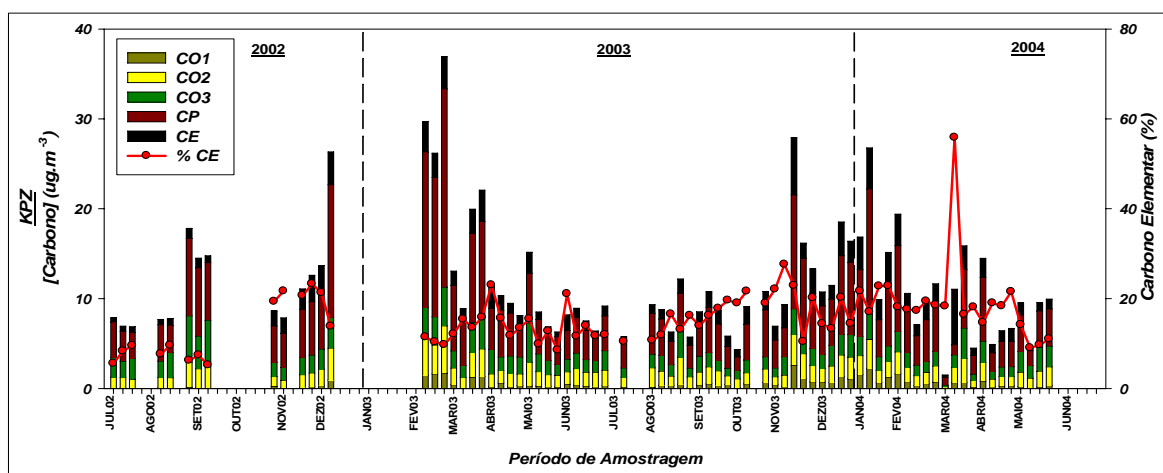


Figura III.L. Concentração e razão de carbono orgânico e elementar em KPZ ao longo do período de amostragem.

Tabela III.C. Informação sobre a dimensão de partículas, técnicas utilizadas para medir CO e CE, tempo e período de amostragem e classificação dos locais utilizados na comparação de níveis de carbono medidos.

Localização e sua classificação	PM	Técnica utilizada	Tempo e período de amostragem	Referência
<i>Areão</i> – Portugal; área rural costeira.	10	TOT UA- DAO	24h; campanhas efectuadas entre 1993 e 1994.	Castro et al., 1999.
<i>Mace Head</i> – Irlanda; Estação de fundo.			24h; Setembro de 1993.	
<i>Hok Tsui</i> - Hong Kong; estação de fundo.	2,5	TMO	24h; 23/11/2000 a 23/02/2001.	Ho et al., 2002.
<i>Kosan</i> - South Korea; estação de fundo.	2,5	TMO	24h; campanhas efectuadas entre 1994 e 1999.	Kim et al., 2000-b.
<i>Kangwha</i> – South Korea; estação de fundo.				
<i>San Nicolas Isl.</i> -E.U.A.; estação de fundo.	2,5	TMO	24h; Verão 1987.	Chow et al., 1994.
<i>Huang Pu</i> – China; área rural.	2,5	TOR- IMPROVE	24h; Junho e Julho 2002.	Cao et al., 2004.
<i>Egbert</i> – Canadá; área rural.	2,5	TOR- IMPROVE	24h; Julho 1998 e Fevereiro 1999.	Blanchard et al., 2002.
<i>Hok Tsui a</i> - Hong Kong; estação de fundo.	2,5	TOR- IMPROVE	24h; Inverno 2002.	Cao et al., 2003.
<i>Hok Tsui b</i> - Hong Kong; estação de fundo.	2,5	TOR- IMPROVE	24h; Verão 2002.	Cao et al., 2003-a.
<i>Lake Michigan</i> – E.U.A; estação sobre água.	1,4	TOT- NIOSH	12h; Julho 1994 a Janeiro 1995.	Offenberg et al., 2000.
<i>SE Texas</i> – E.U.A; áreas industriais, urbanas e rurais	2,5	TOT- NIOSH	24h; 01/01/2000 a 31/12/2001.	Russel et al., 2004.
<i>Mira Loma</i> – E.U.A; área urbana	2,5	TOT- NIOSH	24h; 18/08/2001 a 26/01/2002.	Na et al., 2004.
<i>Helsínquia</i> – Finlândia; área urbana.	2,5	TOT- NIOSH	24h; 17/07/2000 a 31/07/2001.	Viidanoja et al., 2002.